N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
A.O. 12840

PARIJS

THÈSE

de

DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

par

Françoise LAUPRÊTRE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

---

sujet :

Etude par Analyse Conformationnelle et Relaxation Magnétique Nucléaire des mouvements moléculaires dans les polymères en solution

---

Soutenue le 30 SEPTEMBRE 1976 devant le jury composé de :

M. G. CHAMPETIER — PRESIDENT

M. C. QUIVORON
M. G. WEILL
M. L. MONNERIE
M. J. CHARVOLIN
— EXAMINATEURS

N°. d'enregistrement
au C.N.R.S.
A.O. 12840

THÈSE

de

DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

par

Françoise LAUPRÊTRE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

---

sujet :

Etude par Analyse Conformationnelle et Relaxation Magnétique Nucléaire des mouvements moléculaires dans les polymères en solution

---

Soutenue le 30 SEPTEMBRE 1976 devant le jury composé de :

M. G. CHAMPETIER — PRESIDENT

M. C. QUIVORON
M. G. WEILL
M. L. MONNERIE
M. J. CHARVOLIN
— EXAMINATEURS

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été effectué au laboratoire de Physico-Chimie Structurale et Macromoléculaire de l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris, sous la direction de MM. les Professeurs G. CHAMPETIER et L. MONNERIE.

Que Monsieur le Professeur G. CHAMPETIER, Membre de l'Institut, Directeur de l'E.S.P.C.I., trouve ici le témoignage de ma profonde admiration et l'expression de ma reconnaissance pour la grande bienveillance dont il m'a toujours honorée.

Ma gratitude s'adresse tout particulièrement à M. L. MONNERIE, Professeur à l'E.S.P.C.I., qui m'a confié le sujet de cette thèse et apporté ses précieux conseils tout au long de ce travail. Sa haute compétence et son intelligence des problèmes débattus m'ont permis de mener à terme cette étude. Je suis heureuse de lui exprimer ici toute ma reconnaissance.

Je remercie sincèrement M. Cl. QUIVORON, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, et M. G. WEILL, Professeur à l'Université Louis Pasteur, qui ont bien voulu examiner ce mémoire.

M. J. CHARVOLIN, Chargé de Recherches au C.N.R.S., a souvent manifesté de l'interêt pour mon travail. Ses nombreuses suggestions ont été très fructueuses. Il a accepté de faire partie de mon jury de thèse. Qu'il trouve ici l'expression de mes remerciements.

Je voudrais assurer de ma reconnaissance M. Cl. CHACHATY, grâce à qui j'ai obtenu une partie des résultats expérimentaux qui sont à l'origine de ce mémoire. Je remercie également la Société BRUKER et M. le Professeur M. FONTANILLE qui m'ont accueillie aimablement dans leurs laboratoires pour y effectuer des mesures de Résonance Magnétique Nucléaire.

Je tiens à témoigner ma gratitude à Mme C. NOEL et M. B. JASSE, Chargés de Recherches au C.N.R.S., qui ont toujours répondu avec patience et compétence à mes nombreuses questions.

Mes remerciements s'adressent également à Mesdames P. RAMEAU et J. ROUSSEEL qui ont participé si gentiment à la réalisation matérielle de ce texte.

Que tous mes amis du laboratoire et du Centre de Spectrochimie trouvent ici l'expression de ma très vive sympathie.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548118_0026

A tous les miens.

S O M M A I R E

ETUDE PAR ANALYSE CONFORMATIONNELLE ET RELAXATION MAGNETIQUE NUCLEAIRE DES MOUVEMENTS MOLECULAIRES DANS LES POLYMERES EN SOLUTION.

Pages

INTRODUCTION..... 1

Première partie : ENERGIES CONFORMATIONNELLES DES MOLECULES MODELES DE POLYMERES

C H A P I T R E I - METHODESDE L'ANALYSE CONFORMATIONNELLE DES POLYMERES..... 3

I. - Le modèle de la sphère impénétrable..... 3

II. - Interactions entre atomes non liés. Fonction potentiel..... 4

II.1. - Potentiel de LENNARD-JONES..... 5
II.2. - Potentiel de BUCKINGHAM..... 5

III. - L'énergie électrostatique..... 5

IV. - Le potentiel de torsion..... 12

V. - Angles et longueurs de liaison..... 12

C H A P I T R E II - ENERGIES CONFORMATIONNELLES DES MOLECULES MODELES DES POLYOXYPHENYLENES..... 14

I. - Hypothèses de calcul..... 15

I.1. - Interactions de VAN DER WAALS..... 15
I.2. - Interactions électroniques..... 15
I.3. - Interactions dipolaires..... 15
I.4. - Effet de conjugaison..... 16

II. - Résultats..... 17

II.1. - Etude des conformations les plus stables..... 17
II.2. - Etude de la mobilité intramoléculaire..... 19

Conclusion..... 27

C H A P I T R E III - ENERGIES CONFORMATIONNELLES DES MOLECULES MODELES DU POLYSTYRENE ET DE SES DERIVES ORTHOSUBSTITUES..... 28

I. - Positions et énergies des conformations..... 29

I.1. - Etude des isomères méso..... 32
I.2. - Etude des isomères racémique..... 35

II. - Etude des possibilités de mouvement..... 35

II.1. - Changements de conformation..... 36
II.2. - Rotation des cycles latéraux autour des axes $C_{alpha} - C_{aromatique}$..... 37

Conclusion..... 38

Deuxième partie : ETUDE PAR RELAXATION MAGNETIQUE NUCLEAIRE DES POLYMERES EN SOLUTION

C H A P I T R E IV - PHENOMENES DE LA RELAXATION MAGNETIQUE NUCLEAIRE..... 59

I. - Les équations phénoménologiques de BLOCH..... 59

II. - Le mouvement des spins libres..... 60

III. - Aspects microscopiques des phénomènes de relaxation..... 62

IV. - Expression mathématique des temps de relaxation..... 64

IV.1. - Fonction d'auto-corrélation - Densité spectrale..... 64
IV.2. - Equation d'évolution de la matrice densité..... 65
IV.3. - Forme opérationnelle de l'équation pilote..... 66
IV.4. - Equation différentielle macroscopique..... 67
IV.5. - Relaxation par interaction dipolaire..... 68
IV.6. - Effet OVERHAUSER..... 70
IV.7. - Applications..... 71

IV.7.1. - Mouvement de rotation isotrope..... 71
IV.7.2. - Réorientation anisotrope..... 74
IV.7.3. - Mouvement de réorientation interne..... 77
IV.7.4. - Mouvements dans un réseau..... 77

V. - Détermination expérimentale des temps de relaxation..... 80

V.1. - Mesure directe des temps de relaxation..... 80

V.1.1. - Mesure du temps de relaxation spin-réseau T_1 par la séquence 180°, t, 90°..... 82
V.1.2. - Mesure du temps de relaxation spin-spin T_2 - Méthode de GILL-MEIBOOM..... 82

V.2. - Application de la transformation de FOURIER à la mesure des temps de relaxation..... 86

VI. - Détails expérimentaux..... 87

C H A P I T R E V - APPLICATION DE LA RELAXATION MAGNETIQUE NUCLEAIRE A L'ETUDE DES MOUVEMENTS DES POLYMERES EN SOLUTION 88

I. - Relaxation Magnétique Nucléaire du proton..... 88

II. - Relaxation Magnétique Nucléaire du Carbone 13..... 89

C H A P I T R E VI - ETUDE PAR RELAXATION MAGNETIQUE NUCLEAIRE DES MOUVEMENTS INTRAMOLECULAIRES DANS LES POLYOXYPHENYLENES EN SOLUTION..... 92

I. - Attribution des différentes résonances..... 92

I.1. - Polyoxyphénylène diphénylé..... 92
I.2. - Polyoxyphénylène diméthylé..... 97

II. - Effet OVERHAUSER et largeurs de raie..... 97

III. - Temps de relaxation spin-réseau..... 99

III.1. - Polyoxyphénylène diméthylé..... 99
III.2. - Polyoxyphénylène diphénylé..... 99
III.3. - Influence de la température..... 102

IV. - Evaluation des temps de corrélation..... 104

IV.1. - Utilisation du modèle isotrope..... 104
IV.2. - Utilisation du modèle anisotrope..... 107

Conclusion..... 109

C H A P I T R E VII - ETUDE PAR RELAXATION MAGNETIQUE NUCLEAIRE DES MOUVEMENTS INTRAMOLECULAIRES DANS LE POLYSTYRENE EN SOLUTION..... 110

I. - Mise en évidence du mouvement segmentaire..... 111

I.1. - Analyse des résultats obtenus par écho de spin à 60 MHz .. 111
I.2. - Influence de la masse moléculaire..... 112

II. - Mise en évidence de la rotation interne des cycles benzéniques et étude des mouvements de la chaîne principale..... 114

II.1. - Etude du polystyrène 200.000 par la R.M.N. du Carbone 13. 114
II.2. - Etude complémentaire du polystyrène de masse 200.000 par la R.M.N. du proton..... 120

II.2.1. - Relaxation des protons aliphatiques..... 120
II.2.2. - Relaxation des protons aromatiques..... 125

II.3. - Discussion 125

Conclusion..... 130

C H A P I T R E VIII - ETUDE PAR RELAXATION MAGNETIQUE NUCLEAIRE DES MOUVEMENTS INTRAMOLECULAIRES DANS LES POLYSTYRENES MONOSUBSTITUES EN SOLUTION..... 131

I. - Etude des polystyrènes monosubstitués par la technique de l'écho de spin à 60 MHz..... 131

II. - Etude des polystyrènes monosubstitués par la RMN du Carbone 13 à 25 MHz..... 137

II.1. - Etude du polyalphaméthylstyrène..... 137
II.2. - Comparaison de la mobilité intramoléculaire des différents dérivés du polystyrène..... 139

III. - Discussion : Comparaison des expériences d'écho de spin et de R.M.N. du Carbone 13..... 143

Conclusion..... 145

Conclusion..... 146

Bibliographie..... 148

INTRODUCTION

L'étude de la dynamique moléculaire dans les polymères en solution est un aspect particulièrement intéressant de la physico-chimie des macromolécules. Elle est liée à la compréhension de propriétés physiques importantes telles que le comportement mécanique ou la flexibilité.

De nombreuses techniques ont permis d'approcher expérimentalement ces phénomènes. La Résonance Paramagnétique Electronique, la propagation des ondes ultrasonores, les mesures de relaxation diélectrique et mécanique et la polarisation de fluorescence ont été couramment utilisées pour suivre les mouvements intramoléculaires dans les polymères. Dans ce domaine, la Relaxation Magnétique Nucléaire, quant à elle, s'est révélée un moyen puissant d'investigation. Par la diversité des informations qu'elle fournit : temps de relaxation spin-réseau et spin-spin, effet OVERHAUSER, elle reflète à la fois des modes rapides caractérisés par des temps de corrélation de l'ordre de 10^{-9} - 10^{-10} secondes, et d'autres beaucoup plus lents. Durant ces toutes dernières années, les techniques de mesures sélectives en Résonance Magnétique Nucléaire (R.M.N.) se sont développées. En distinguant la contribution à la relaxation magnétique des divers vecteurs interatomiques, elles permettent de s'intéresser au comportement particulier des différentes parties d'une molécule.

Sur le plan théorique, plusieurs approches ont également été proposées. Il nous a paru intéressant de relier les résultats observés par R.M.N. aux informations que donne l'Analyse Conformationnelle lorsqu'elle est orientée vers un aspect dynamique.

Notre exposé comprendra donc deux parties : la première sera consacrée à l'application des calculs d'énergie conformationnelle à l'étude des possibilités de mouvements dans les macromolécules. Dans la seconde, nous obser-

verons ces phénomènes à l'aide des techniques de Relaxation Magnétique Nucléaire du proton et du Carbone 13.

Les polymères que nous étudierons par ces deux méthodes présenteront différentes structures : polyoxyphénylènes, polystyrène et polystyrènes substitués.

Première partie

ANALYSE CONFORMATIONNELLE

DE MOLECULES MODELES DE POLYMERES

CHAPITRE I -

METHODES DE L'ANALYSE CONFORMATIONNELLE DES POLYMERES

Le calcul de la structure conformationnelle d'une macromolécule est un problème qui ne peut être abordé qu'empiriquement. Il est bien évident que la complexité d'une chaîne de polymère, et celle des équations qui en découlent, rendent toute approche quantique "ab initio" difficilement envisageable. Par contre, bien qu'elles reposent sur des bases controversées, l'utilisation de fonctions potentielles empiriques, ou même celle d'un modèle simplifié comme celui de la sphère impénétrable, permettent de rendre compte de l'organisation spatiale d'une telle molécule.

I. - LE MODELE DE LA SPHERE IMPENETRABLE

Le concept d'atomes sphériques de rayons différents en contact mutuel les uns avec les autres est ancien [1]. La constance des distances qui séparent les centres de deux atomes, d'abord observée en cristallographie, puis étendue aux molécules chimiques, permet de prévoir la longueur des liaisons. Néanmoins, lorsqu'il s'agit de décrire les interactions de n'importe quelle paire d'atomes non directement liés, ces "rayons de VAN DER WAALS" se révèlent insuffisants. En particulier, leur additivité n'est pas exactement vérifiée. L'étape suivante consiste à définir la "distance de contact", plus petit segment séparant les centres de deux atomes donnés. Une conformation stable de la macromolécule sera tout arrangement dans lequel les atomes pris deux par deux seront tous éloignés d'une longueur au moins égale à la distance de contact correspondante.

Une telle méthode permet de déterminer les conformations stériquement autorisées. Néanmoins, aucune démarche n'est prévue pour discerner de l'ensemble des conformations précédentes celles qui sont les plus probables. Il faut également remarquer que tous les facteurs autres que les interactions entre

paires d'atomes sont négligés: Il en est ainsi, par exemple, des distributions électroniques et de la forme des orbitales de liaison .

II. - INTERACTIONS ENTRE ATOMES NON LIES - FONCTION POTENTIEL

Afin d'obtenir les informations que ne peut fournir la description précédente, le calcul empirique de l'énergie potentielle de la macromolécule a été développé.

De façon générale, l'énergie totale E_T d'un système de n particules peut s'écrire :

$$E_T = \sum_{i>j} V_{ij} + \sum_{i>j>k} V_{ijk} + \sum_{i>j>k>\ell} V_{ijk\ell} + \text{-----} \quad (I.1)$$

La configuration stable est obtenue lorsque E_T est minimale.

Les potentiels V_{ij} reflètent les interactions entre paires d'atomes. La présence des termes V_{ijk}, $V_{ijk\ell}$ --- qui font intervenir plus de deux particules est justifiée par des phénomènes tels que la polarisabilité des charges électriques. Ces effets seront traités plus loin. Dans chacun des potentiels V_{ij} il est intéressant de distinguer les atomes directement liés de ceux qui ne le sont pas. En effet, les interactions entre atomes liés sont supposées indépendantes de la conformation et n'apportent qu'une contribution constante à l'énergie totale.

L'utilisation d'une fonction potentiel V_{ij} qui décrit l'interaction entre deux atomes donnés i et j non liés, en fonction de la distance R_{ij} de leurs centres, sous-entend que l'on néglige l'orientation du vecteur interatomique par rapport aux liaisons de la molécule, ainsi que la nature et la force de ces liaisons.

A courte distance l'énergie potentielle caractérisant une telle interaction est positive. La répulsion des effets d'origine purement nucléaire ou purement électronique l'emporte sur les forces d'attraction entre le noyau d'un atome et les électrons de l'autre. Lorsque la distance interatomique croît, ce second effet est prédominant. L'énergie potentielle devient négative. En pratique, cette énergie est représentée par l'un des potentiels classiques:

II.1. - Potentiel de LENNARD-JONES

Il s'écrit :

$$v_{ij} = \frac{B_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{C_{ij}}{R_{ij}^{6}} \qquad (I.2)$$

Le terme attractif du potentiel de LENNARD-JONES peut être calculé rigoureusement pour deux molécules identiques, de symétrie sphérique, chimiquement saturées. Dans le cas de paires d'atomes non liés ou de groupes d'atomes, on considère que la distorsion de la symétrie sphérique et l'introduction d'une charge résiduelle n'affectent que la profondeur et la position du minimum d'énergie. Les interactions provenant de la distribution de charges sur la molécule sont supposées additives et séparables de celles traitées par le potentiel de LENNARD-JONES.

La partie répulsive est d'origine empirique. Les différentes fonctions utilisées se distinguent seulement par l'évaluation de ce second facteur.

II.2. - Potentiel de BUCKINGHAM

Une autre formulation classique de la fonction potentiel est celle de BUCKINGHAM :

$$V_{ij} = A_{ij} \exp(- B_{ij} R_{ij}) - C_{ij} R_{ij}^{D_{ij}} \qquad (I.3)$$

L'introduction d'un deuxième paramètre dans le terme répulsif permet de mieux contrôler la forme du potentiel. Les valeurs des coefficients A_{ij}, B_{ij}, C_{ij}, D_{ij} correspondant à différentes paires ou groupements d'atomes sont rassemblées dans le tableau I.1. Les fonctions sont représentées sur les figures I.1 à I.4.

III. - L'ENERGIE ELECTROSTATIQUE

Le rôle des fonctions potentiel précédentes se limitant à la description des interactions entre paires d'atomes isolés non liés, il est indispensable d'introduire dans le calcul de E_T une énergie électrostatique qui tient compte de la géométrie des liaisons à l'intérieur de la molécule. Pour évaluer cette contribution, il existe deux méthodes. La première consiste à déterminer en chaque point la densité électronique par un calcul semi-empirique qui est l'analogue pour les systèmes saturés de celui de HÜCKEL dans le cas des électrons π [8]. La deuxième, plus facile à mettre en oeuvre, représente la

	A_{ij} ★	B_{ij} ★	C_{ij} ★	D_{ij} ★
C --- C	237.000	4,32	297,8	- 6
CH_3 --- CH_3	273.900	3,329	2.942	- 6 ($R_{ij} \geqslant 3,1$ Å)
	0	0	- 23.900	- 7,37($R_{ij} < 3,1$ Å)
H --- H	6.597	4,08	49,2	- 6
C --- O	212.100	4,44	244,0	- 6
C --- CH_3	290.622	3,824	936	- 6
C --- H	31.380	4,20	121	- 6
O --- CH_3	226.100	3,939	767,1	- 6
O --- H	28.100	4,32	92,2	- 6
CH_3 --- H	41.090	3,705	380,6	- 6
O --- O	186.400	4,55	200	- 6
Cl --- Cl	260.000	3,67	1.811	- 6
C --- Cl	248.000	4,00	732	- 6
H --- Cl	41.420	3,87	297,2	- 6
CH_3 --- Cl	266.800	3,499	2.286	- 6
Br --- Br	82.500	3,04	5.170	- 6
C --- Br	139.800	3,68	1.241	- 6
H --- Br	23.340	3,56	540,3	- 6
CH_3 --- Br	150.300	3,184	3.900	- 6

Tableau I.1 [Références 2 à 7]

Coefficients A_{ij}, B_{ij}, C_{ij}, D_{ij} intervenant dans la formulation du potentiel de BUCKINGHAM

★ Ces valeurs conviennent pour des atomes engagés dans des liaisons simples.

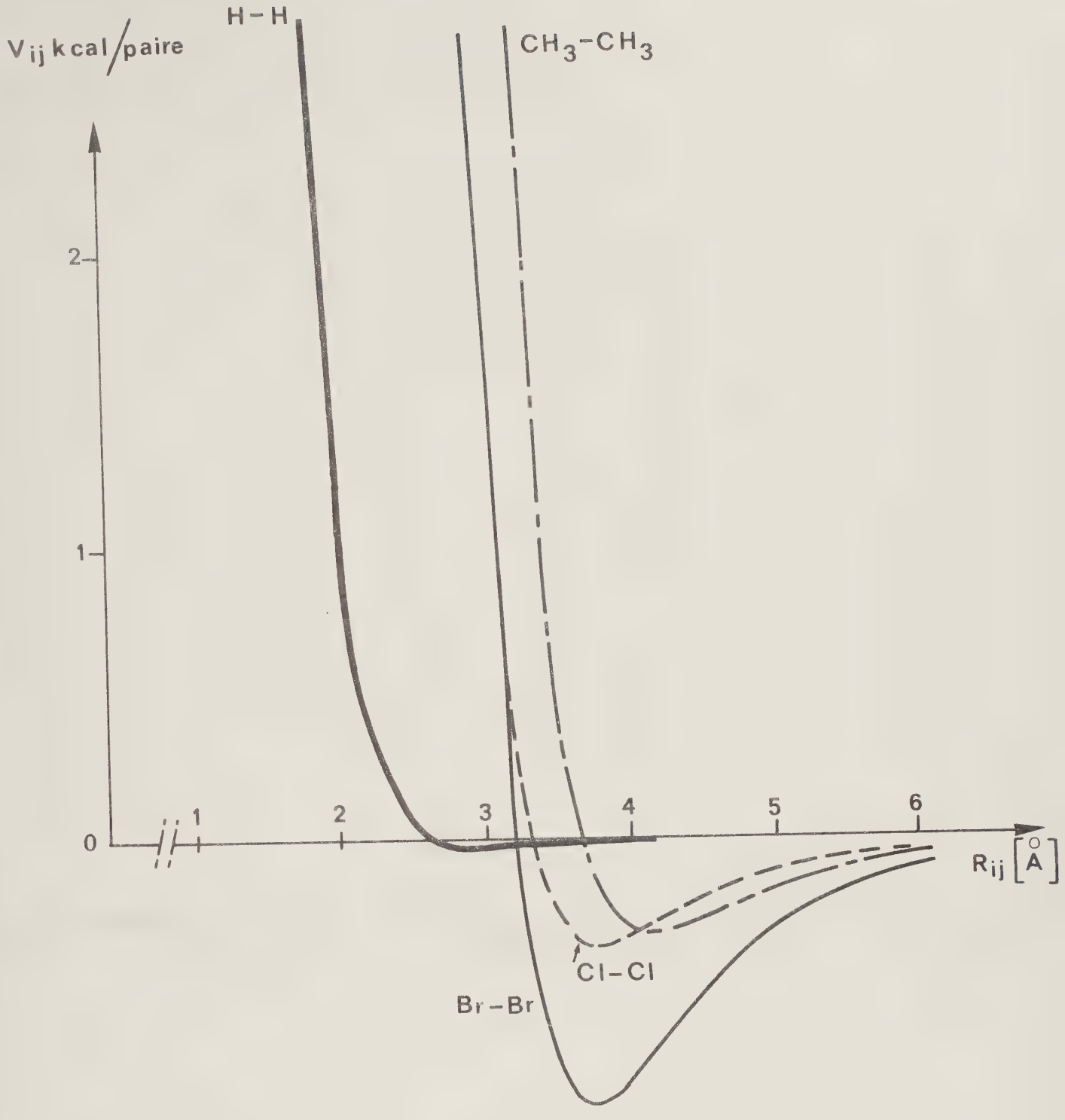


Figure I.1. - Variation du potentiel de BUCKINGHAM en fonction de la distance d'interaction

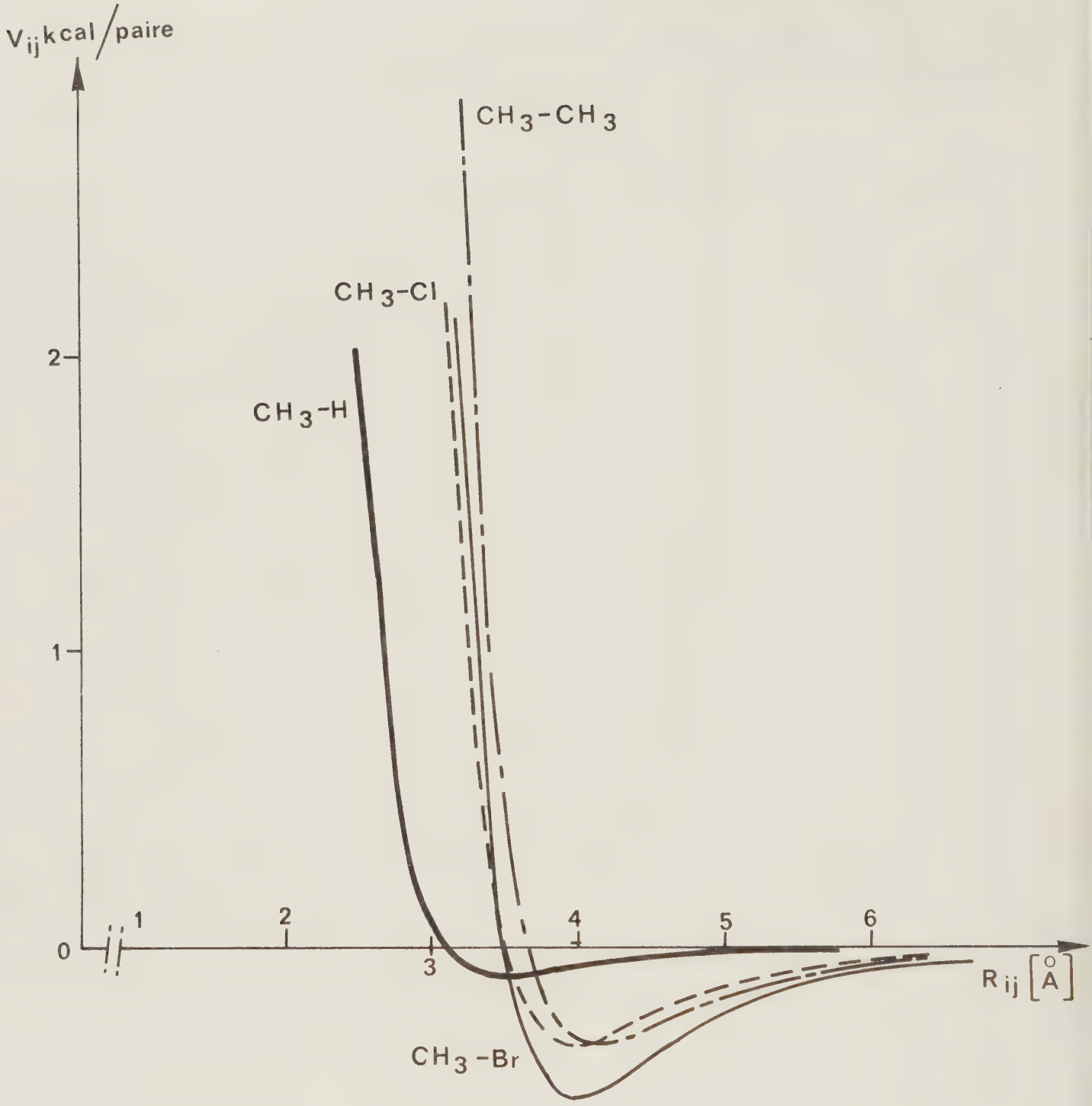


Figure I.2. - Variation du potentiel de BUCKINGHAM en fonction de la distance d'interaction

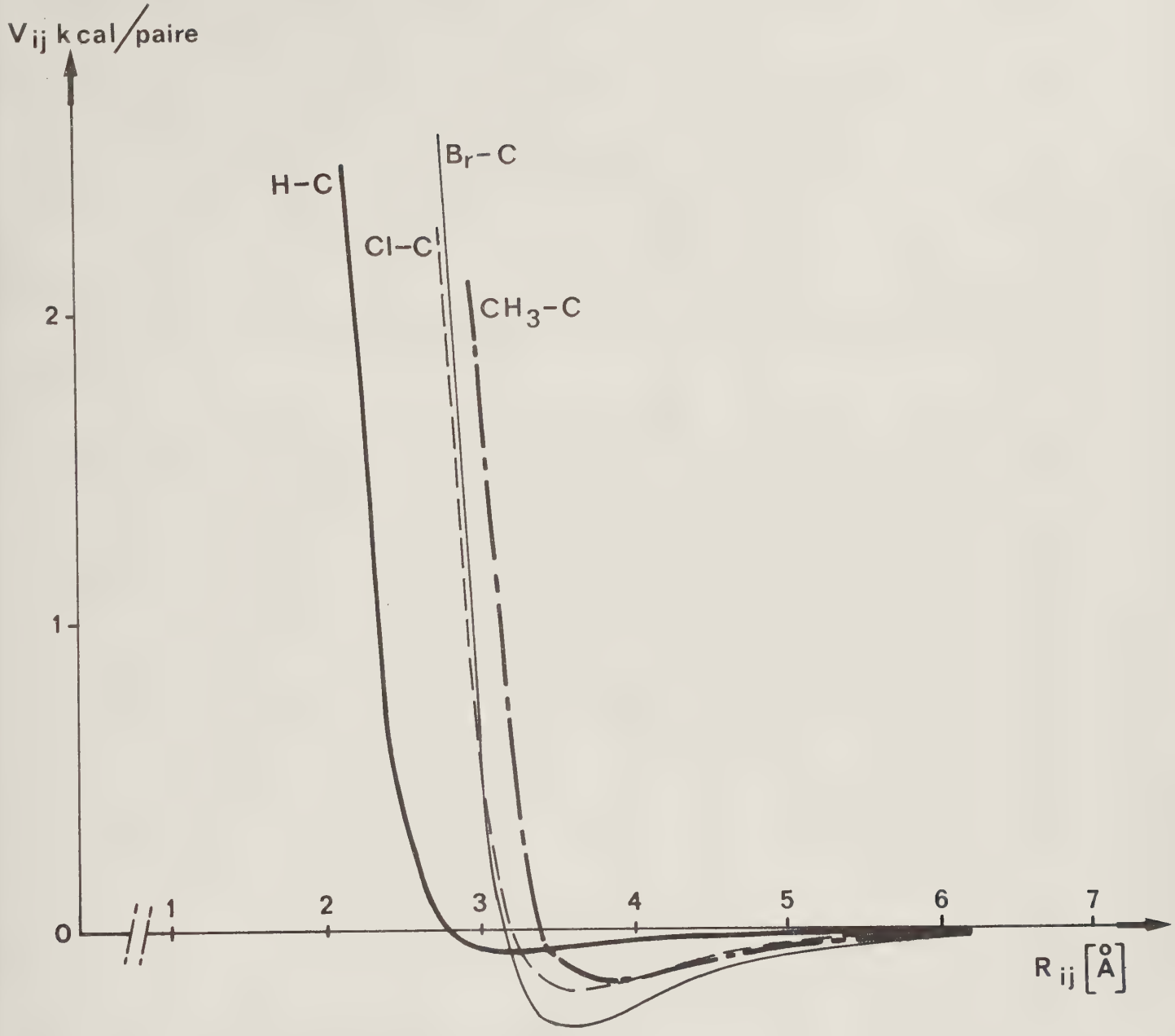


Figure I.3. - Variation du potentiel de BUCKINGHAM en fonction de la distance d'interaction

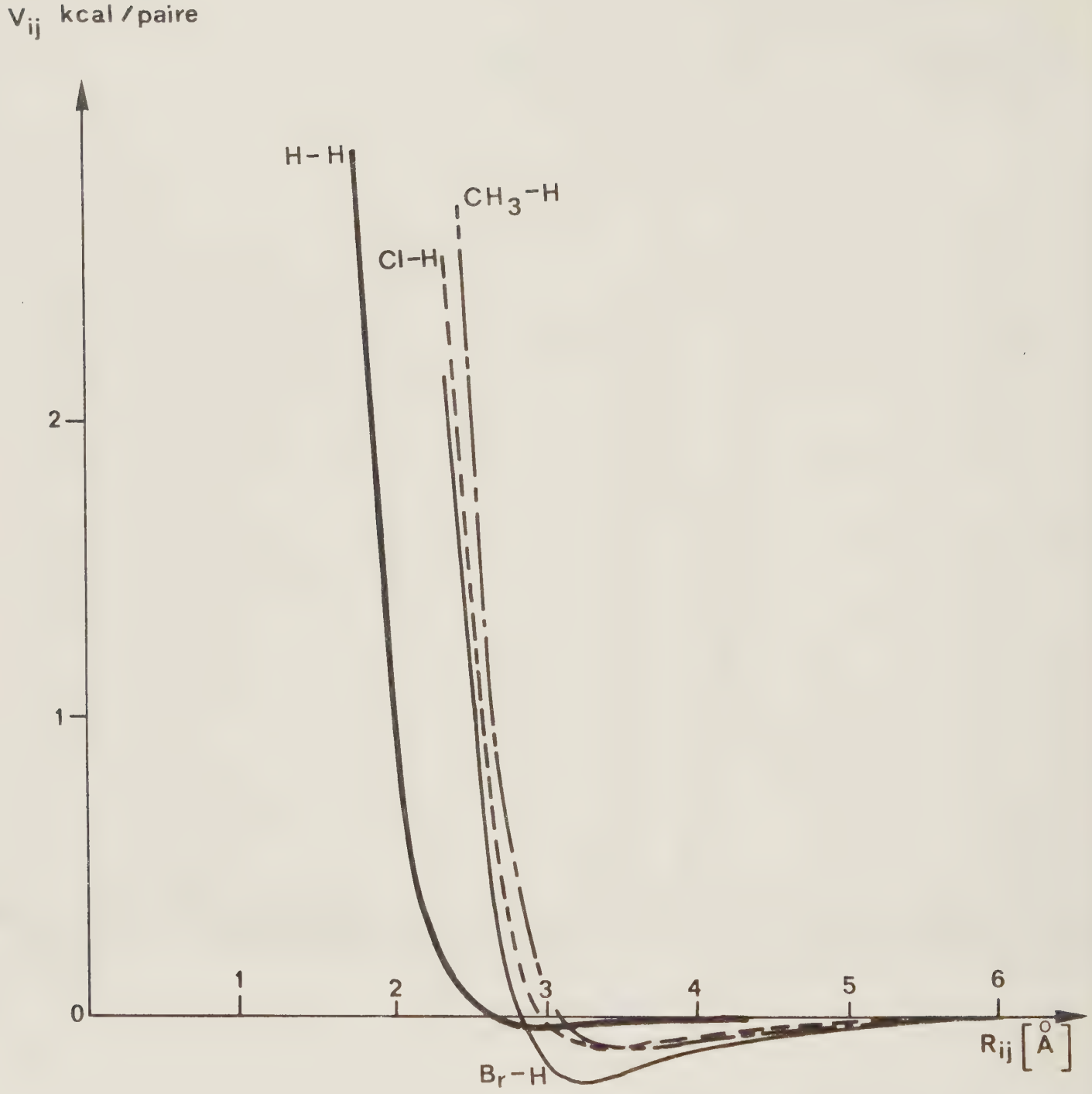


Figure I.4. - Variation du potentiel de BUCKINGHAM en fonction de la distance d'interaction

répartition des charges électrostatiques à l'aide de l'ensemble des moments dipolaires qui peut lui être associé.

L'énergie d'interaction de deux dipôles $\vec{\mu}_i$ et $\vec{\mu}_j$ séparés par le vecteur $\vec{r}_{ij}$ est donnée par la formule :

$$E_d = \frac{1}{\varepsilon}\left[\frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5}\right] \qquad (I.4)$$

où ε est la constante diélectrique caractérisant l'environnement de ces dipôles.

Pour refléter le milieu diélectrique, hétérogène et anisotrope, constitué par une macromolécule en solution, il faudrait, en principe, connaître l'évolution du paramètre ε en fonction du vecteur d'interaction $\vec{r}_{ij}$ [9]. En effet, à des distances voisines de la distance de contact, l'influence diélectrique de la paire d'atomes considérée est prépondérante. Par contre, lorsque $\vec{r}_{ij}$ croît, l'effet du solvant devient compétitif avec celui du soluté. Enfin, lorsque les deux dipôles sont très éloignés, la constante diélectrique ε peut être assimilée à celle de la solution. Pourtant, si la charge électrique résultante portée par la macromolécule est nulle, l'erreur commise en ne faisant pas varier ε n'est pas importante. L'énergie électrostatique totale d'un polymère électriquement neutre reste en effet faible : à chaque interaction attractive, il est toujours possible de faire correspondre une interaction répulsive d'énergie voisine et de signe opposé.

Il faut enfin remarquer que les conditions du calcul qui vient d'être décrit sont celles d'une molécule isolée: seules les charges portées par cette molécule unique interviennent dans l'estimation de l'énergie électrostatique. L'effet d'induction des particules voisines n'est pas considéré. De la même façon, l'influence du solvant a été négligée. Il est néanmoins possible d'en tenir compte lorsque celui-ci a un rôle déterminant: KRIMM et VENKATACHALAM [10] ont fait intervenir des molécules d'eau au voisinage des groupements carbonyle de la poly-L-proline. Une approche différente est celle de GIBSON et SCHERAGA [11] qui ont développé le modèle de la coquille de solvant.

IV. - LE POTENTIEL DE TORSION

Pour être complet, le calcul des interactions atomiques doit en outre tenir compte de la forme des orbitales atomiques. Dans le cas d'une liaison simple parfaite, les orbitales centrées autour des deux atomes consécutifs sont complètement symétriques par rapport à la rotation de la molécule autour de cette liaison. En fait cette symétrie n'est jamais exactement réalisée et la déformation des orbitales est à l'origine du potentiel de torsion.

Pour des liaisons simples adjacentes, ce potentiel reste faible. Lorsque les substituants de chaque atome participant à la liaison sont identiques, il s'écrit :

$$V(a) = V_o[1 \pm \cos(na - b)] \qquad (I.5)$$

où V_o est la barrière de potentiel, b l'angle de phase et n la périodicité du potentiel qui se déduit de la géométrie des orbitales. V_o s'obtient en général à l'aide de la spectroscopie microonde ou d'expériences de Résonance Magnétique Nucléaire en fonction de la température. Les valeurs déterminées pour les petites molécules sont supposées ne pas se trouver modifiées dans les polymères. L'évaluation des potentiels de torsion dans les macromolécules repose en outre sur les hypothèses suivantes :

- Le potentiel de torsion autour d'une liaison donnée est indépendant des rotations autour des autres liaisons.

- L'énergie d'une liaison autour de laquelle il n'y a pas de rotation est constante et indépendante des effets des rotations autour des autres liaisons.

V. - ANGLES ET LONGUEURS DE LIAISON

A la déformation des orbitales moléculaires, il conviendrait d'ajouter celle des longueurs de liaison. Il semble cependant [12] qu'un tel phénomène mette en jeu des énergies souvent importantes. Aussi de telles variations sont-elles supposées improbables. Par contre il est possible d'envisager la variation des angles de liaison [13]. Néanmoins, les valeurs généralement adoptées dans les calculs conformationnels sont celles déterminées par cristallographie.

De l'ensemble des considérations précédentes, il résulte qu'une bonne approximation de l'énergie d'une molécule dans une conformation donnée, sans interactions avec le solvant, peut être fournie par la formule suivante :

$$E_{\text{kcal/mole}} = \sum_{\substack{\text{Paires} \\ \text{d'atomes} \\ \text{non liés}}} A_{ij} \exp(-B_{ij} R_{ij}) - C_{ij} R_{ij}^{D_{ij}} + \sum_{\substack{\text{Paires} \\ \text{de} \\ \text{dipôles}}} \frac{1}{\varepsilon}\left[\frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j}{r_{ij}^3} - 3\,\frac{(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5}\right] + \sum \text{potentiels de torsion} \qquad \text{(I.6)}$$

Après avoir décrit les conditions des calculs d'énergie conformationnelle, il est bon de s'interroger sur l'intérêt d'une telle analyse. Rappelons que son premier objectif est de rendre compte de l'organisation spatiale de la chaîne de polymère, et en particulier de distinguer, parmi toutes les conformations autorisées, celles qui sont les plus probables. Si la macromolécule présente en outre une structure répétitive, il devient alors possible de préciser les caractéristiques du zig-zag planaire ou de l'hélice adoptés. Dans ce cas la cristallographie peut constituer une vérification expérimentale de l'Analyse Conformationnelle.

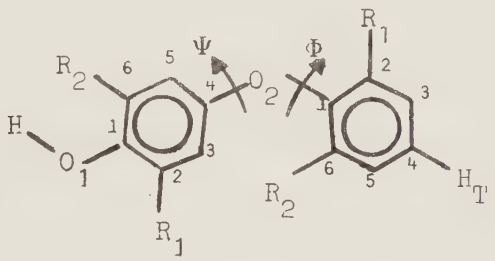
Dans le cadre de nos études de Relaxation Magnétique Nucléaire, nous avons voulu également déterminer la signification à accorder aux grandeurs énergétiques déduites de ces mesures: à quels mouvements de la chaîne de polymère peuvent-elles correspondre ? Peut-on prévoir un changement de conformation, ou n'existe-t-il que de simples oscillations ou variations autour des positions d'équilibre ? Quels mouvements internes peut-on envisager ? Les chemins d'énergie minimale observés sur les cartes d'énergie potentielle traduisent en effet un mode de déformation préférentiel de la molécule. Lorsque plusieurs modifications sont susceptibles d'affecter une même partie du système étudié, leur examen se révèle particulièrement intéressant: il permet de déterminer les évènements probables et de distinguer ceux qui sont énergétiquement favorisés. C'est à ces diverses questions que nous avons tenté de donner une réponse en orientant l'analyse des calculs d'énergie conformationnelle que nous avons effectués vers un aspect dynamique.

CHAPITRE II -

ENERGIES CONFORMATIONNELLES DES MOLECULES MODELES DES POLYOXYPHENYLENES

Les mesures des dimensions non perturbées d'un certain nombre de polyoxyphénylènes ont montré que, d'un point de vue statistique, ces polymères ont en solution un comportement analogue à celui des chaînes à rotation interne libre [14, 15]. Par ailleurs, la grande flexibilité de ces molécules a été soulignée [16]. Il nous a paru intéressant de déterminer par le calcul les énergies conformationnelles des modèles des différents polyoxyphénylènes, afin d'étudier l'influence des mono et des disubstitutions par des groupes méthyle et phényle sur les conformations les plus stables, ainsi que sur les mouvements intramoléculaires susceptibles de se produire dans de telles molécules.

Les modèles que nous avons choisis pour notre étude ont pour formule :



(II.1)

$$[R_1, R_2] = [H, CH_3, C_6H_5]$$

Une molécule est définie par deux paramètres :

- L'angle Ψ qui caractérise la position de l'hydrogène terminal H_T sur le cône de valence d'axe O_1O_2, l'origine correspondant à la position de la droite O_2H_T dans le plan du premier cycle.
- L'angle Φ qui définit la torsion du second cycle autour de l'axe O_2H_T. La torsion Φ est nulle lorsque une rotation de Ψautour de l'axe O_1O_2 suffit à rendre les deux cycles coplanaires dans la configuration de la formule II.1.

Le sens positif de Ψ est le sens trigonométrique direct, celui de Φ le sens trigonométrique indirect.

Dans le cas où R_1 est un cycle benzénique, il intervient en outre l'angle G que font entre eux les plans de deux cycles adjacents.

Nous avons supposé le groupement phénolique O_1H situé dans le plan du premier cycle benzénique. Le calcul montre en effet que cette position est une position stable, et ce résultat est confirmé par les études de structure des dérivés des phénols [17].

I. - HYPOTHESES DE CALCUL

Pour évaluer les différentes contributions énergétiques qui figurent dans l'équation générale (I.6), nous avons utilisé les expressions mathématiques et les valeurs numériques suivantes :

I.1. - Interactions de VAN DER WAALS

Les coefficients A_{ij}, B_{ij}, C_{ij}, D_{ij} des potentiels de BUCKINGHAM [2 à 7] pour les différentes paires d'atomes ou de groupes d'atomes sont reportées dans le tableau I.1.

I.2. - Interactions électroniques

L'énergie de torsion du cycle benzénique autour de la liaison C_B-O peut s'écrire [18] :

$$V(a) = \frac{V_o}{2} (1 - \cos 2\,a) \qquad (II.2)$$

V_o représente la hauteur de la barrière de potentiel de rotation qui est égale à 3,4 kcal/mole dans le cas du phénol. La torsion du premier cycle étant donnée par l'angle Ψ et celle du second par l'angle Φ, l'énergie de torsion pour l'ensemble de la molécule est :

$$V(\Phi, \Psi) = \frac{V_o}{2} (1 - \cos 2\,\Phi) + \frac{V_o}{2} (1 - \cos 2\,\Psi) \qquad (II.3)$$

I.3. - Interactions dipolaires

Nous avons considéré l'interaction de deux dipôles d'origine O_1 et O_2, égaux en vecteurs au moment dipolaire de l'oxyde de diphényle dont la valeur mesurée est 1,14 D [19]. Nous avons fixé à 3 la valeur de la constante diélectrique ε au voisinage des charges, mais des calculs ultérieurs ont montré que le choix de ce paramètre n'intervenait pas dans la détermination des conformations les plus stables. Comme nous l'avions signalé, l'énergie dipolaire d'une molécule globalement neutre est trop faible pour jouer un rôle prépon-

-dérant.

I.4. - Effet de conjugaison

Pour tenir compte de l'effet de conjugaison dans deux cycles benzéniques adjacents, nous avons introduit une énergie de résonance, dont l'expression est identique à celle qui a été considérée pour le calcul des conformations du diphényle [20] :

$$V(G) = V_R \cos^2 G \qquad \text{avec} \qquad V_R = -6{,}2 \text{ kcal} \qquad (II.4)$$

Les calculs ont été effectués en prenant pour les longueurs des liaisons et les angles de valence les valeurs numériques portées dans le tableau II.1.

$C_{Benzène_1} - C_{Benzène_1}$	= 1,40 Å	[2]
$C_{Benzène_1} - C_{Benzène_2}$	= 1,49 Å	[20]
$C_{Benzène} - H$	= 1,04 Å	[2]
$C_{Benzène} - CH_3$	= 1,72 Å	[21]
$C_{Benzène} - O$	= 1,36 Å	[22]
$O - H$	= 0,98 Å	[18]
angle $C_{Benzène}\ C_{Benzène}\ C_{Benzène}$	= 60°	[23]
angle $C_{Benzène}\ O\ C_{Benzène}$	=120° $[R_1, R_2] = [-H, -CH_3]$	[23]
	=127° $[R_1] = [-C_6H_5]$	[24]
angle $C_{Benzène}\ OH$	=115°	[18]

TABLEAU II.1. - Longueur des liaisons et valeurs des angles de valence

II. - RESULTATS

II.1. - Etude des conformations les plus stables

Dans le tableau II.2 sont rassemblées les valeurs des angles Φ, Ψ et G définissant les conformations les plus probables des modèles étudiés, ainsi que les énergies de ces conformations. Les seuls minimums qui ont été retenus sont ceux pour lesquels la différence d'énergie avec la conformation la plus stable n'excède pas 4 kcal/mole.

Dans le calcul qui a été effectué, seuls ont un rôle prépondérant dans la détermination des positions d'équilibre :

- les potentiels de torsion
- les interactions de Van der Waals entre :

d'une part les atomes d'hydrogène 3 et 5, les carbones 3, 4, 5 du premier cycle, d'autre part, les substituants R_1 et R_2 et les carbones 1, 2, 6 du second cycle.

- l'énergie de résonance dans le cas où l'un au moins des substituants est un cycle benzénique.

Les différentes conformations du dimère de la molécule de phénol se déduisent toutes de l'une d'entre elles par symétrie. Ce sont celles qui ont été mises en évidence à partir de la structure cristalline du polyoxyphénylène [25], et retrouvées à l'aide de la théorie EH - MO [26]. La valeur de la barrière de potentiel est égale à celle précédemment calculée par A. OPSCHOOR [25], soit 0,8 kcal/mole.

En outre, des études par Rayons X, et R.M.N. du proton et du Carbone 13, d'éthers diphénylés triorthosubstitués [27 à 35] ont mis en évidence la perpendicularité des deux cycles benzéniques, confirmant le résultat obtenu sur le dimère de la molécule de diméthyl-2,6 phénol. Dans le cas du méthyl-2 phénol un angle Φ de 41° est calculé à partir des déplacements chimiques des atomes de carbone [34].

	$0° \leqslant G \leqslant 90°$	$0° \leqslant \Phi \leqslant 180°$	$0° \leqslant \Psi \leqslant 180°$	E(kcal/mole)
$R_1 = R_2 = H$		40	140	9,7
		140	40	9,7
$R_1 = R_2 = CH_3$		0	90	9,3
		180	90	9,3
$R_1 = R_2 = C_6H_5$	50 - 60°	30	135	- 10,2
		150	45	- 10,2
		$0° \leqslant \Phi \leqslant 360°$	$0° \leqslant \Psi \leqslant 360°$	
$R_1 = CH_3$		40	320	9,2
$R_2 = H$		140	40	9,3
		220	320	9,3
		320	40	9,2
$R_1 = C_6H_5$	50 - 60°	25	130	- 2,0
		145	35	0,0
$R_2 = H$		210	130	- 1,8
		330	35	- 0,2
		25	310	- 0,3
		220	320	- 0,2
$R_1 = C_6H_5$	50 - 60°	0	280	- 0,8
$R_2 = CH_3$		180	280	- 0,6
		220	140	- 3,4
		40	140	- 3,0

TABLEAU II.2. - Conformations et énergies conformationnelles.

Les résultats rassemblés dans le tableau II.2 montrent que, pour l'ensemble des molécules étudiées, les conformations les plus stables se séparent en deux séries. Si dans les principaux groupements interagissants interviennent des atomes de carbone ou d'hydrogène aromatiques, ce qui est le cas des dimères du phénol, des méthyl-2, et phényl-2 phénol, du diphényl-2,6 phénol et du méthyl-2 phényl-6 phénol, la conformation adoptée est l'une

de celles qui ont été calculées pour le dimère de la molécule de phénol. Si au contraire l'équilibre est déterminé par l'interaction de deux groupes méthyle, comme dans le cas des dimères du diméthyl-2,6 phénol et du méthyl-2, phényl-6 phénol, la conformation résultante est une des conformations du dimère du diméthyl-2,6 phénol. Ainsi le modèle du poly(oxy-1 méthyl-2 phényl-6 phénylène-4) possède à la fois des positions d' équilibre dues à l'interaction d'atomes à caractère aromatique, et des positions caractéristiques du poly(oxy-1 diméthyl-2,6 phénylène-4).

Les figures II.1 à II.6 représentent le relief des conformations des différents modèles. Dans le cas où l'un des substituants est un cycle benzénique, ces énergies ont été minimalisées en fonction de l'angle G. Ces figures montrent que les angles de rotation interne Φ et Ψ des différentes molécules étudiées sont répartis de façon symétrique sur les cônes de valence. Il doit donc s'ensuivre pour les polymères correspondants un comportement semblable à celui des chaînes à libres rotation interne. Ce résultat est confirmé par les mesures des dimensions non perturbées des polyoxyphénylènes diméthylé et diphénylé et du poly(oxy-1 méthyl-2 phényl-6 phénylène-4). [14, 15].

II.2. - Etude de la mobilité intramoléculaire

Dans le tableau II.3 sont portées les amplitudes de variation maximale $\Delta\Phi$, $\Delta\Psi$, ΔG obtenues lorsque chaque molécule reçoit à partir de sa position d'équilibre absolu, un incrément d'énergie ΔE = 1 kcal. Ces variations sont reliées : il ne peut y avoir une modification de l'angle Φ sans variation simultanée de l'angle Ψ.

De ce tableau II.3 il ressort que les possibilités de variation de l'angle G sont faibles et se limitent à des oscillations autour de la position d'équilibre, indépendantes de la nature du substituant R_2. Au contraire les amplitudes de variation maximale $\Delta\Phi$ et $\Delta\Psi$ sont importantes. Dans le cas des dimères des molécules de phénol et de méthyl-2 phénol, elles recouvrent la totalité des angles de valence. Si l'introduction d'un premier substituant méthyle ne modifie ni $\Delta\Phi$, ni $\Delta\Psi$, celle d'un second substituant : méthyle ou phényle, diminue considérablement les possibilités de variation de ces angles. Par contre un seul noyau benzénique a le même rôle que les deux substituants précédents.

La figure II.7, tracée suivant la représentation adoptée par d'autres auteurs [36], met en évidence les possibilités de mouvement des différents modèles. Les symboles P_i, Q_i, R_i, S_i représentent les diverses positions d'équilibre. Chaque flèche est attribuée à un type de mouvement

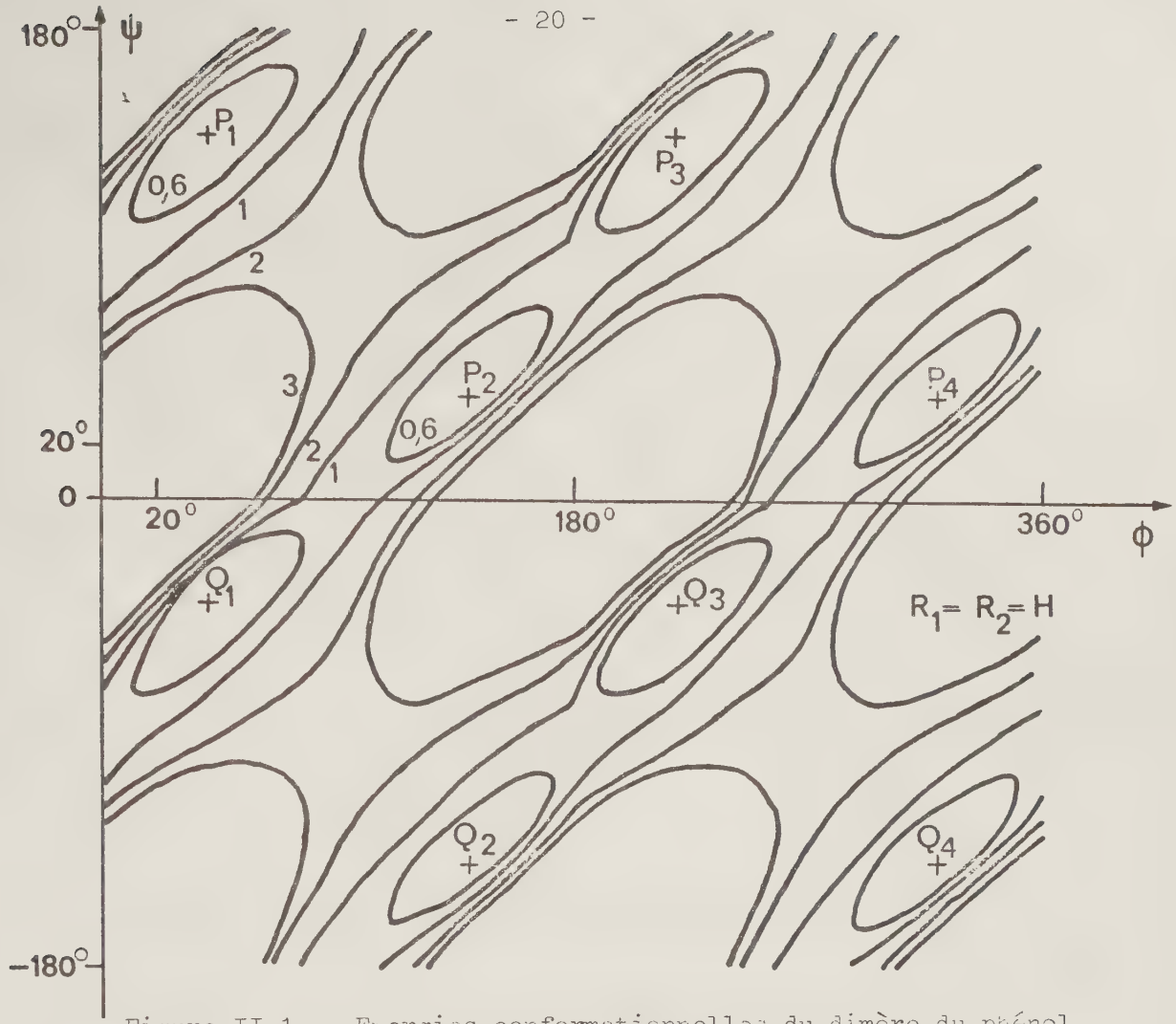


Figure II.1. - Energies conformationnelles du dimère du phénol. $R_1 = R_2 = H$.

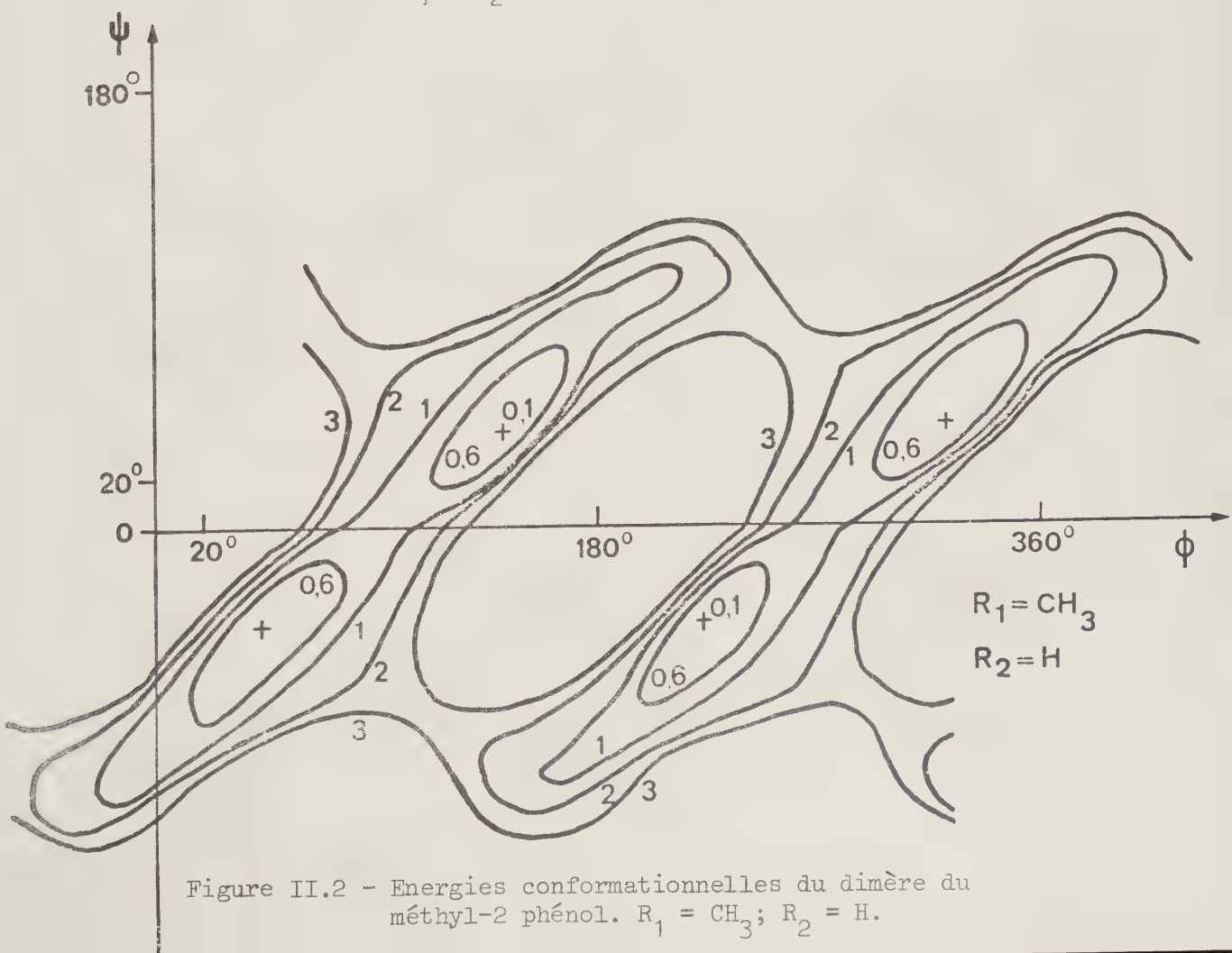


Figure II.2 - Energies conformationnelles du dimère du méthyl-2 phénol. $R_1 = CH_3$; $R_2 = H$.

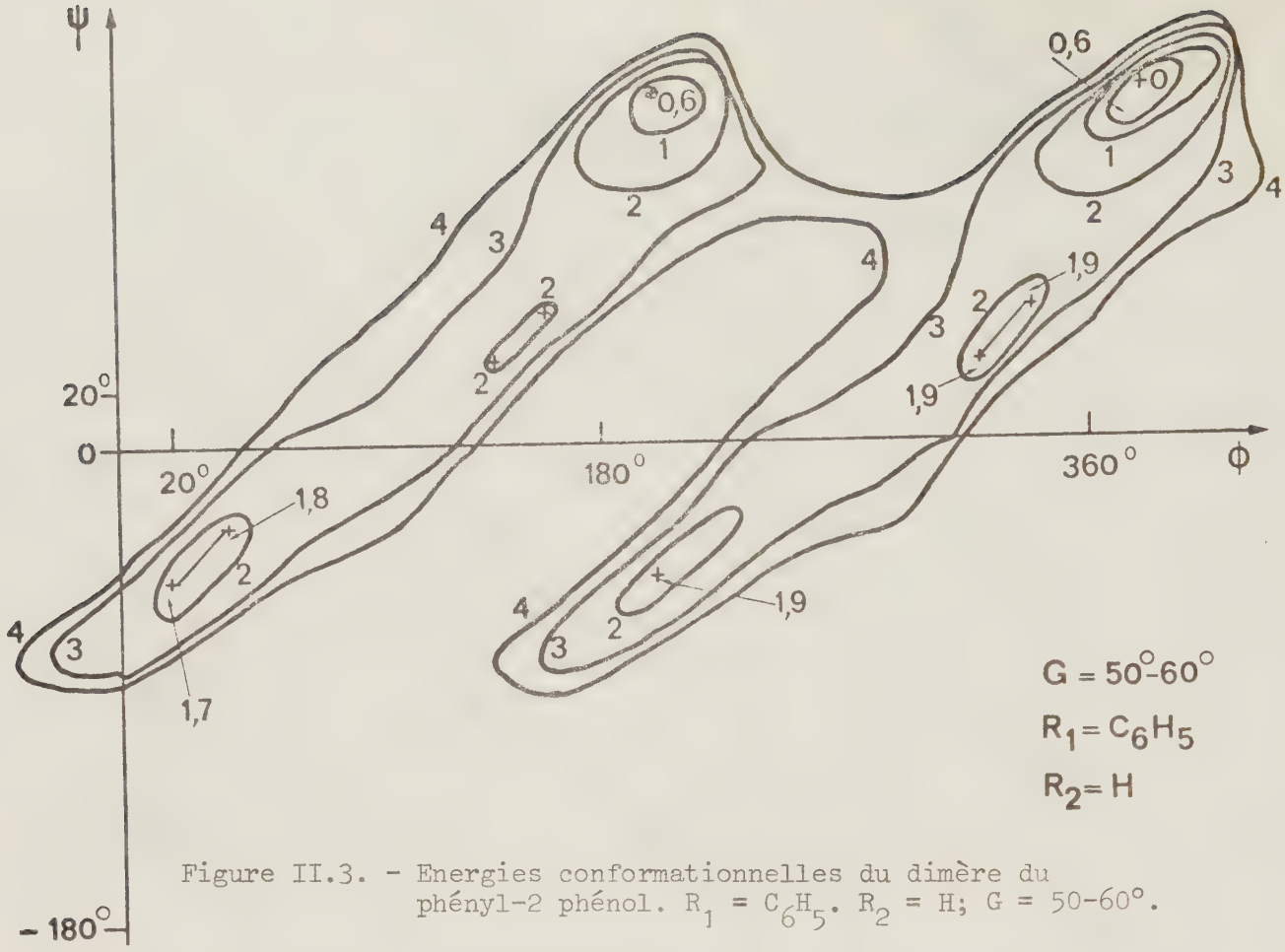
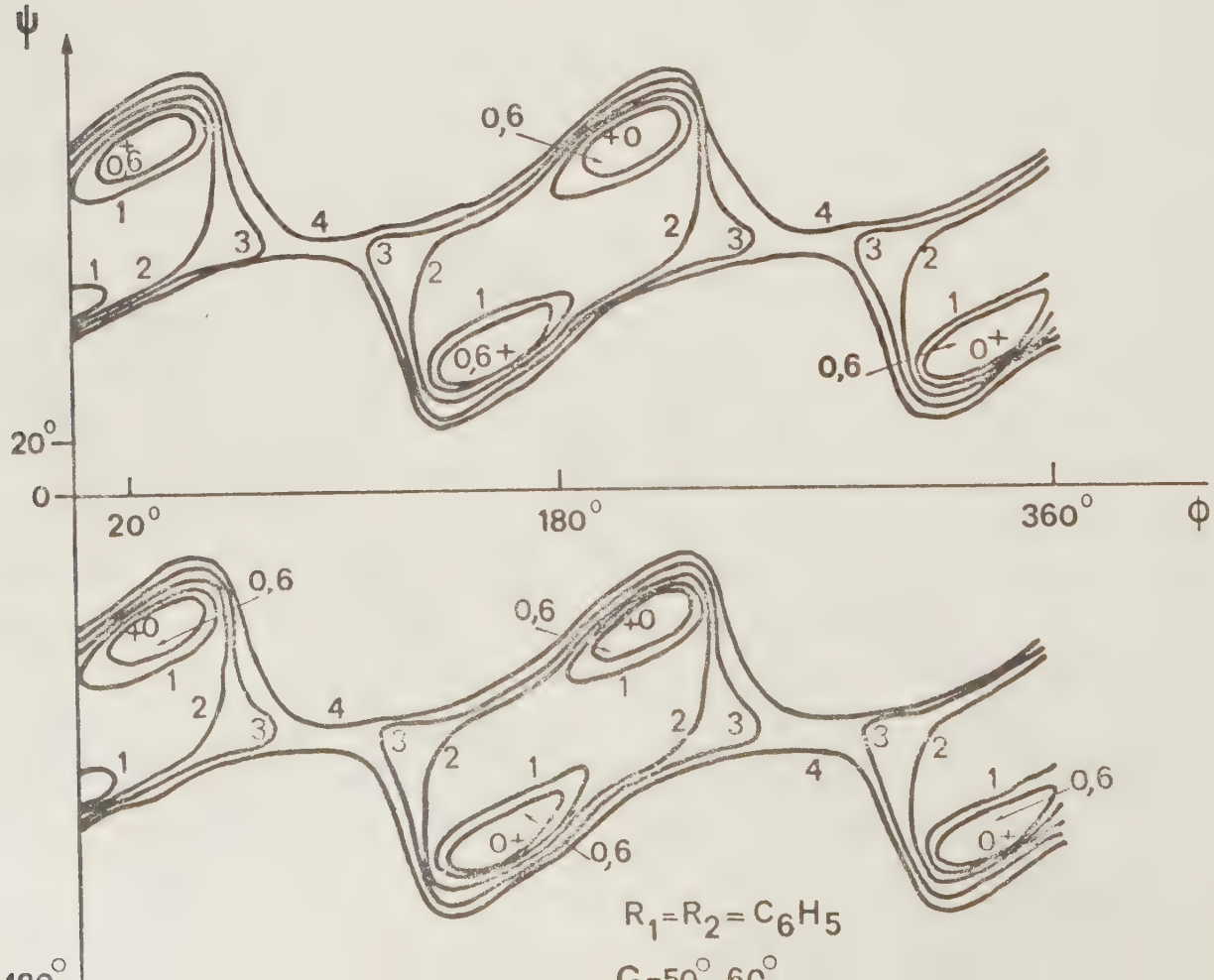


Figure II.3. - Energies conformationnelles du dimère du phényl-2 phénol. $R_1 = C_6H_5$. $R_2 = H$; G = 50-60°.

Figure II.4. - Energies conformationnelles du dimère du diphényl-2,6 phénol. $R_1 = R_2 = C_6H_5$. G = 50-60°



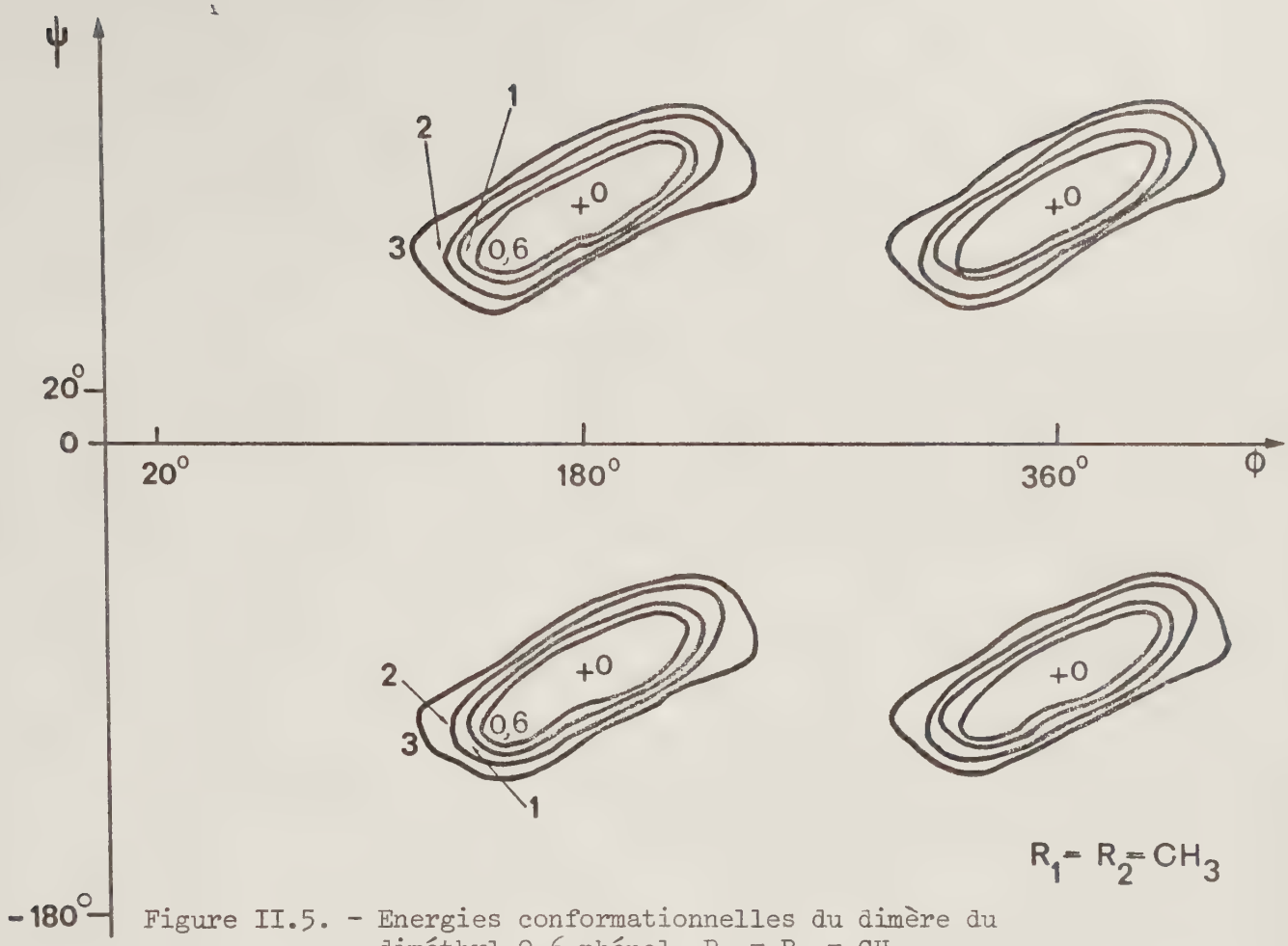


Figure II.5. - Energies conformationnelles du dimère du diméthyl-2,6 phénol. $R_1 = R_2 = CH_3$.

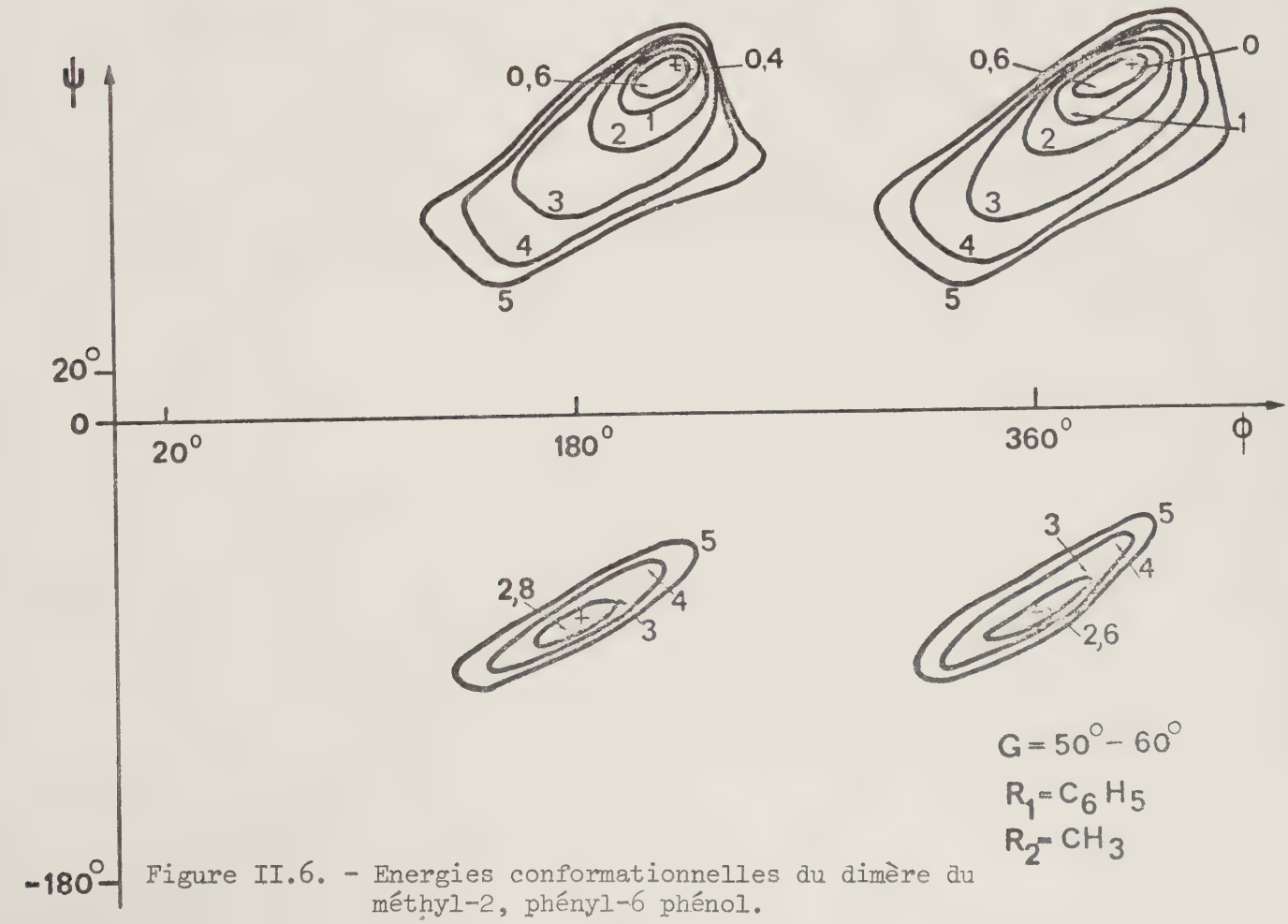


Figure II.6. - Energies conformationnelles du dimère du méthyl-2, phényl-6 phénol.

		ΔG (°)	ΔΦ (°)	ΔΨ (°)
	$R_1 = R_2 = H$		180	180
	$R_1 = R_2 = CH_3$		90	60
	$R_1 = R_2 = C_6H_5$	15	50	40
	$R_1 = CH_3$ $R_2 = H$		180	180
	$R_1 = C_6H_5$ $R_2 = H$			
$\Phi = 25°$	$\Psi = 130°$	20	50	35
$\Phi = 210°$	$\Psi = 130°$	20	60	50
	$R_1 = C_6H_5$ $R_2 = CH_3$			
$\Phi = 40°$	$\Psi = 140°$	20	40	30
$\Phi = 0°$	$\Psi = 280°$	20	40	20

TABLEAU II.3. - $\Delta E = 1$ kcal/mole

Possibilités de variation des angles Φ, Ψ et G dans la limite de 1 kcal/mole.

$R_1 = R_2 = H$

Ψ \ Φ	40°	140°	220°	320°	40°
140°	P_1	3 Kcal	P_3	3	P_1
40°		P_2		P_4	
320°	Q_1	3	0,8 Kcal	3	Q_1
220°		Q_2	Q_3	Q_4	
140°	P_1		P_3		P_1

$R_1 = H$
$R_2 = CH_3$

Ψ \ Φ	40°	140°	220°	320°	40°	140°
140°	*		*		*	
40°		P_2	2,8 Kcal	P_4	2,8	P_2
320°	Q_1	2,8	Q_3	2,8	Q_1	
220°		*		*		*
140°	*		*		*	

$R_1 = H$
$R_2 = C_6H_5$

Ψ \ Φ	40°	140°	220°	320°	40°
140°	P_1	2 Kcal	P_3	3,5	P_1
40°		P_2		P_4	
320°	Q_1	1,1	Q_3	1,1	Q_1
220°		*		*	
140°	P_1		P_3		P_1

$R_1 = R_2 = C_6H_5$

Ψ \ Φ	40°	140°	220°	320°	40°
140°	P_1	3,2	2 Kcal P_3	3,2	P_1
40°		P_2		P_4	
320°	Q_1	3,2	2 Q_3	3,2	Q_1
220°		Q_2		Q_4	
140°	P_1		P_3		P_1

$R_1 = R_2 = CH_3$

Ψ \ Φ	0°	180°	360°
+ 90°	R_1	R_2	R_1
- 90°	S_1	S_2	S_1

$R_1 = CH_3$
$R_2 = C_6H_5$

Ψ \ Φ	0°	40°	180°	220°
140°		P_1		P_3
280°	S_1		S_2	

Figure II.7. - Mobilité intramoléculaire des modèles des polyoxyphénylènes.

caractérisé par une hauteur de barrière de potentiel.

Pour poursuivre cette analyse des changements de conformation éventuels des **polyoxyphénylènes**, il a semblé intéressant de caractériser de façon plus quantitative la mobilité intramoléculaire de ces modèles. Pour cela, considérons une conformation stable i séparée d'une autre conformation stable adjacente j par la barrière de potentiel ΔE_{ij}. Soit $p_{i \to j}$ la probabilité de passer du site i au site j : $p_{i \to j}$ s'écrit :

$$p_{i \to j} = \frac{e^{-\frac{\Delta E_{ij}}{RT}}}{1 + \sum_j e^{-\frac{\Delta E_{ij}}{RT}}}$$

L'écart absolu moyen $\overline{|\Delta\Phi_i|}$ autour de la position d'équilibre i s'exprime à l'aide de la formule classique :

$$\overline{|\Delta\Phi_i|} = \sum_j p_{i \to j} |\Phi_i - \Phi_j|$$

De la même façon :

$$\overline{|\Delta\Psi_i|} = \sum_j p_{i \to j} |\Psi_i - \Psi_j|$$

Le tableau II.4 rassemble les valeurs moyennes $\overline{|\Delta\Phi_i|}$ et $\overline{|\Delta\Psi_i|}$ calculées pour chaque conformation stable i dans l'hypothèse d'un changement de conformation, à la température ambiante. Ces résultats qui précisent les données déjà obtenues dans le tableau II.3 et la figure II.7 permettent de classer les molécules suivant leur mobilité intramoléculaire.

Le dimère de la molécule de phénol se présente comme une molécule très flexible. Ses possibilités de mouvement sont importantes, et du fait de sa symétrie, ce sont les mêmes à partir de chaque position d'équilibre. En outre les écarts moyens $\overline{|\Delta\Phi_i|}$ et $\overline{|\Delta\Psi_i|}$ sont égaux et les deux angles de rotation interne Φ et Ψ sont équivalents.

Lorsque l'on passe de ce modèle aux dérivés monosubstitués le nombre de positions d'équilibre diminue, les hauteurs des barrières de potentiel augmentent et se différencient. Moins facile, le mouvement perd son caractère quasi-isotrope : Il n'y a plus égalité entre les $\overline{|\Delta\Phi_i|}$ et les $\overline{|\Delta\Psi_i|}$. Dans le cas du **méthyl-2 phénol** la mobilité ne dépend pas du site considéré. Il n'en est pas de même pour le **phényl-2 phénol** pour lequel les possibilités de changements

de conformation sont fonction de la position d'équilibre stable dans laquelle il se trouve. Cette anisotropie devrait être observable à l'aide des techniques de relaxation moléculaire. Mais, bien que plus gênés dans leurs réorientations, ces modèles n'en demeurent pas moins mobiles, leur grande flexibilité étant soulignée par les amplitudes importantes des écarts moyens $|\overline{\Delta\Phi_i}|$ et $|\overline{\Delta\Psi_i}|$.

Le caractère régulier de la répartition des positions d'équilibre et des hauteurs des barrières de potentiel réapparaît pour le dimère du diphényl-2,6 phénol, molécule symétriquement substituée. Les possibilités de mouvement, différentes en Φ et en Ψ, sont les mêmes pour chaque position stable. Mais l'encombrement stérique des deux substituants supprime tout passage direct entre les sites P et les sites Q.

		$\lvert\overline{\Delta\Phi}\rvert$	$\lvert\overline{\Delta\Phi}\rvert$
$R_1 = R_2 = H$		32°	32°
$R_1 = CH_3$ $R_2 = H$		18,5°	12,5°
$R_1 = C_6H_5$ $R_2 = H$	P_1	1,4°	2,4°
	P_2	17,6°	13,6°
	P_3	2,0°	2,8°
	P_4	16,3°	12,2°
	Q_1	17,8°	12,6°
	Q_3	16,3°	11,1°
$R_1 = R_2 = C_6H_5$		2,7°	3,6°
$R_1 = R_2 = CH_3$		< 1°	< 1°
$R_1 = C_6H_5$ $R_2 = CH_3$		< 1°	< 1°

TABLEAU II.4. - Ecarts absolus moyens autour des conformations d'équilibre, résultant des changements de conformation.

Cette rigidité s'accroît encore lorsque l'on passe au dimère du diméthyl-2,6 phénol. Néanmoins les possibilités d'oscillation autour des positions d'équilibre (tableau II.3) demeurent. Une telle flexibilité a également été soulignée par TONELLI [16, 37] , et observée par MONTAUDO [38] par mesure de moments dipolaires d'éthers diphénylés.

Il est à noter que la diminution de la mobilité intramoléculaire provoquée par la substitution en 2,6- des noyaux phényle se retrouve dans l'élévation des températures de transition vitreuse des polymères correspondants [39].

CONCLUSION

Le calcul des énergies conformationnelles des dimères de polyoxyphénylènes mono et disubstitués par des groupements méthyle et phényle montre que les polymères correspondants doivent avoir un comportement analogue à celui d'une chaîne à rotation interne libre.

En outre, les conformations les plus stables semblent être déterminées essentiellement par quelques interactions de Van der Waals régies par des potentiels de BUCKINGHAM. Si dans les groupements interagissant de façon importantes, interviennent des atomes de carbone ou d'hydrogène aromatiques,la conformation adoptée est l'une de celles qui ont été calculées pour le dimère de la molécule de phénol. Au contraire, si l'équilibre est déterminé par l'interaction de deux groupes méthyle, la conformation résultante est une des conformations du dimère du diméthyl-2,6 phénol.

Les autres interactions considérées ont permis d'évaluer les hauteurs des barrières de potentiel qui séparent les différentes conformations d'une même molécule.

Par ailleurs, l'analyse quantitative de la mobilité intramoléculaire des modèles étudiés a permis de mettre en évidence pour les composés mono et disubstitués, une influence différente des mouvements sur les amplitudes de variation des angles Φ et Ψ. En particulier, dans le cas du phényl-2 phénol, chaque position d'équilibre présente un comportement qui lui est propre. On peut penser que de telles propriétés doivent se manifester dans les phénomènes de relaxation moléculaire présentés par les polymères correspondants.

CHAPITRE III -

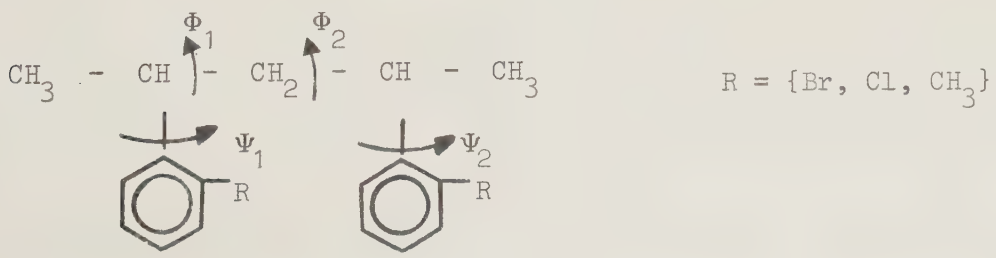
ENERGIES CONFORMATIONNELLES DES MOLECULES MODELES DU POLYSTYRENE ET DE SES DERIVES ORTHOSUBSTITUES

L'étude du polystyrène et de ses dérivés substitués laisse présager des possibilités de mouvement différentes de celles que nous venons de décrire pour les **polyoxyphénylènes**. La mesure des dimensions non perturbées met en évidence dans ces polymères un comportement qui n'est plus celui des chaînes à libre rotation interne [40, 41]. De plus, la rotation du cycle benzénique autour de son axe binaire est gênée, et dépend de la conformation adoptée par le reste de la macromolécule.

La recherche des conformations les plus probables des dimères du polystyrène et de ses dérivés a été effectuée par S. GORIN [6, 7]. L'introduction d'un groupement volumineux en méta ou en para du cycle benzénique ne provoque que de faibles déformations de la molécule initiale. Par contre, lorsque la modification se situe en ortho, les perturbations sont plus importantes. L'encombrement stérique du substituant devient un facteur déterminant [7].

Afin de préciser les conditions dans lesquelles les différents mouvements intramoléculaires peuvent se produire, nous avons poursuivi cette analyse conformationnelle et déterminé l'influence sur la mobilité des dérivés du diphénylpentane d'atomes de brome ou de chlore, ou de groupements méthyle, placés en ortho des cycles latéraux.

Les molécules choisies pour cette étude ont pour formule :



R = {Br, Cl, CH_3}

Les rotations autour des liaisons $HC - CH_2$ sont caractérisées par les angles Φ_1 et Φ_2 . L'origine de ces angles correspond à la position trans.

Les angles de rotation Ψ_1 et Ψ_2 des deux noyaux benzéniques autour de l'axe $C_{alpha} - C_{para}$ sont nuls lorsque l'hydrogène en alpha est situé dans le plan du cycle benzénique à distance minimale du substituant. De même que les angles Φ_1 et Φ_2, ils sont comptés positivement dans le sens trigonométrique.

Le principe du calcul de l'énergie conformationnelle des diphényl 2,4-pentanes orthosubstitués est celui qui vient d'être décrit et utilisé dans les chapîtres précédents. Le choix des paramètres énergétiques et géométriques est discuté dans les références [6, 7]. Les coefficients A_{ij}, B_{ij}, C_{ij}, D_{ij} des potentiels de BUCKINGHAM sont reportés dans le tableau I.1. Les potentiels de torsion sont égaux à 2,7 kcal/mole pour la rotation autour des liaisons $C_{aliphatique} - C_{aliphatique}$ [42], et sensiblement nuls pour les liaisons $C_{aliphatique} - C_{aromatique}$ [43]. Les valeurs des moments dipolaires utilisés pour le calcul des interactions dipôle-dipôle, ainsi que les distances interatomiques et les angles de valence sont donnés dans le tableau III.1.

I. - POSITIONS ET ENERGIES DES CONFORMATIONS

Les angles Ψ_1 et Ψ_2 qui fixent la position des cycles benzéniques du diphényl 2,4-pentane sont définis à π près. L'introduction d'un atome de brome ou de chlore, ou d'un groupement méthyle, dans les composés orthosubstitués fait disparaître un degré de symétrie au niveau de chacun des deux noyaux benzéniques. A chaque position stable du diphényl 2,4-pentane, caractérisée par les angles Ψ_1 et Ψ_2, on peut faire correspondre quatre conformations de l'un de ces dérivés, dont les angles sont approximativement :

$$\Psi_1 \text{ et } \Psi_2 \qquad \text{(conformation 1)}$$

$$\Psi_1 \text{ et } \Psi_2 + \pi \qquad \text{(conformation 2)}$$

$$\Psi_1 + \pi \text{ et } \Psi_2 \qquad \text{(conformation 3)}$$

$$\Psi_1 + \pi \text{ et } \Psi_2 + \pi \qquad \text{(conformation 4)}$$

La figure **III.1** représente une illustration de ce résultat. Nous montrerons par la suite que les barrières d'énergie qui séparent deux quelconques de ces positions sont telles que nous avons été amenés à considérer quatre molécules différentes.

Ces quatre conformations distinctes peuvent être réduites à trois lorsque deux d'entre elles sont images l'une de l'autre dans un miroir. Les con-

Moments dipolaires

cumène	0,43 Debye
o-bromotoluène	1,41 Debye
o-chlorotoluène	1,43 Debye
o-méthyltoluène	0,30 Debye

Distances interatomiques

Sur la chaîne :	$C - CH_3$	: 1,72 Å	[44]
	C - C	: 1,54 Å	[45]
	C - H	: 1,09 Å	[45]
Entre le noyau et la chaîne :	$C_{alpha} - C_{benzène}$	: 1,52 Å	[45]
Sur le noyau :	C - C	: 1,40 Å	[45]
	C - H	: 1,08 Å	[45]
	C - Cl	: 1,74 Å	[46]
	C - Br	: 1,91 Å	[47]
	$C - CH_3$	: 1,72 Å	[44]

Angles de valence

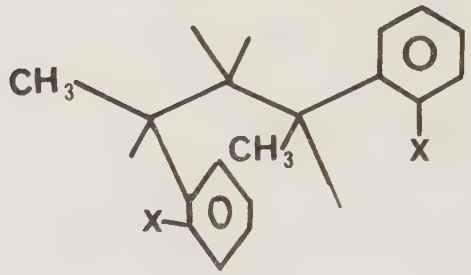
Le long de la chaîne : 109° 28'

Sur le noyau : 120°

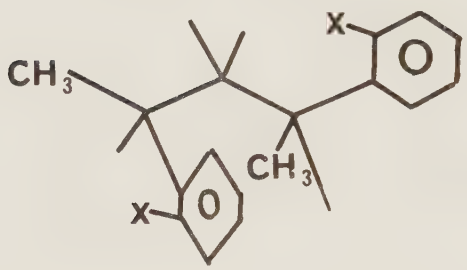
TABLEAU III.1.

Moments dipolaires, longueurs et angles de liaison utilisés dans l'Analyse Conformationnelle des diphényl-2,4 pentanes orthosubstitués .

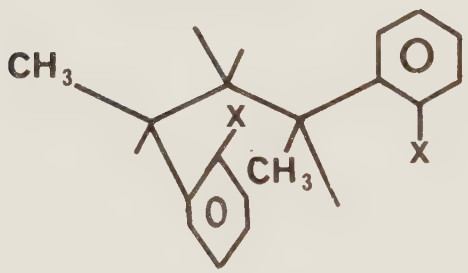
Conformation 1



Conformation 2



Conformation 3



Conformation 4

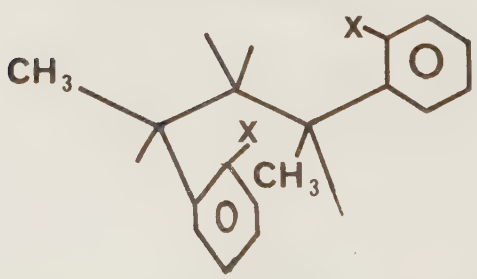


Figure III.1. - Illustration des 4 conformations différentes trouvées dans les diphényl 2,4-pentanes orthosubstitués (Exemple de l'isomère tg+).

-ditions suivantes entre les angles (Φ_1, Φ_2, Ψ_1, Ψ_2) et (Φ'_1, Φ'_2, Ψ'_1, Ψ'_2) qui les définissent doivent alors être remplies :

- dans le cas de l'isomère MESO :

$$\Phi_1 = - \Phi'_2$$
$$\Phi_2 = - \Phi'_1$$
$$\Psi_1 = - \Psi'_2$$
$$\Psi_2 = - \Psi'_1$$

- dans le cas de l'isomère RACEMIQUE

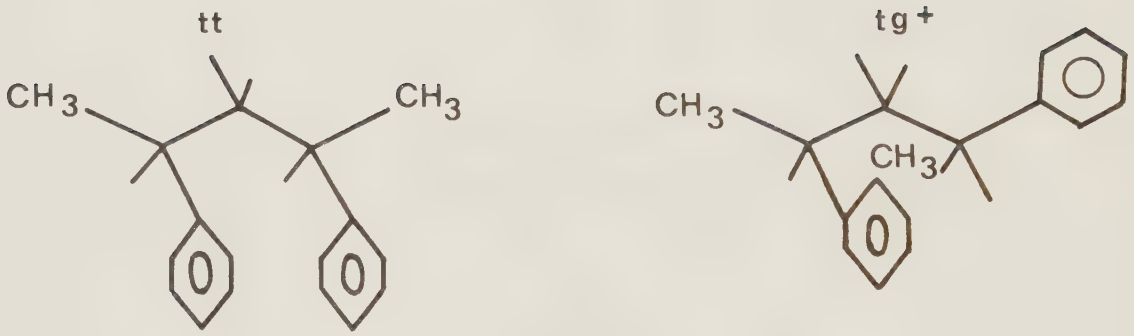
$$\Phi_1 = \Phi'_2$$
$$\Phi_2 = \Phi'_1$$
$$\Psi_1 = \Psi'_2$$
$$\Psi_2 = \Psi'_1$$

I.1. - Etude des isomères MESO

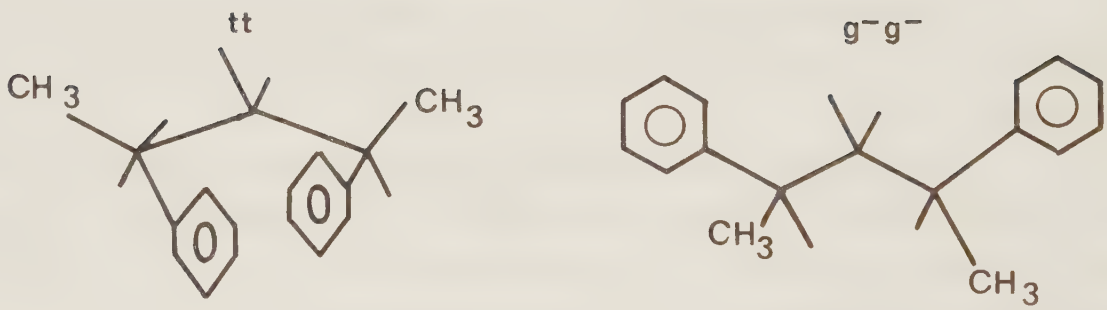
Les angles Φ_1, Φ_2, Ψ_1, Ψ_2 qui caractérisent les conformations les plus stables des isomères méso des composés étudiés sont reportés dans le tableau III.2.

Lorsque la position du noyau benzénique est telle que le substituant est voisin du proton en alpha (conformation 1), l'introduction en ortho d'un atome de brome, de chlore, ou d'un groupement méthyle, ne provoque que de faibles modifications des positions et des énergies des conformations stables. L'écart entre les niveaux minimums d'énergie de ces trois molécules est régi par la répulsion entre le substituant et l'hydrogène en alpha. Ainsi que le montrent les figures I.1 à I.4 représentant la variation avec la distance du potentiel d'interaction entre deux groupes d'atomes, l'effet du brome, pour des rayons internucléaires inférieurs à 3,1 Å, est identique à celui du chlore. La répulsion exercée sur un autre atome à faible distance par un groupement méthyle est plus forte. En outre, dans la position tt, les substituants benzéniques sont parallèles et proches (figure III.2). Il intervient alors des interactions entre atomes portés par des cycles différents. Il faut également remarquer qu'à longue distance l'attraction d'un carbone ou d'un hydrogène est plus marquée dans le cas du brome que dans celui des deux autres noyaux. Cette contribution négative rend les énergies des conformations stables de type 1 du dérivé bromé égales ou inférieures à

MÉSO



RACÉMIQUE



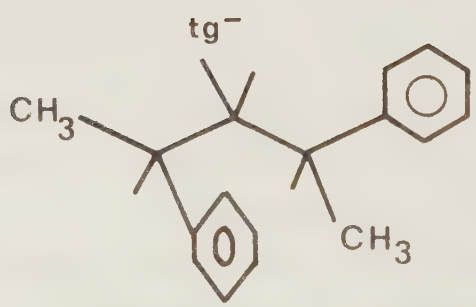


Figure III.2. - Représentation des différentes conformations des isomères MESO et RACEMIQUE du diphényl 2,4-pentane.

	Diphénylpentane		o-Bromo		o-Chloro		o-Méthyl	
tt	(-20, 10, 0, 0) E_{tt} = 29,9 Kcal/mole	1	(-30, 0, 10, -10)	= 30,0	(-30, 0, 10, -10)	= 33,5	(-30, 0, 10,-10)	= 36,6
		2	(-10, 20, 0, 180) (-20, 10, 180, 0)	} 34,9	(0, 30, 0, 180) (-30, 0, 180, 0)	} 38,2	(-10, 20, 10, 190) (-20, 10, 170,-10)	} 45,7
		3	(-40, -10, 180, 180)	= 41,5	(-40, -10, 180, 180)	= 45,1	(-50, 0, 180, 190)	= 56,5
		4						
g-t	(-100, 0, 0, 0) -110 10 E_{g-t}=32,1 Kcal/mole	1	(-100, 0, -10, 0) 0	= 30,9	(-100, 0, 10, 0)	= 34,0	(-100, 0, 10, - 10) 20 0	= 36,4
		2	(-110, -10, -10, 180) -100 0	= 37,8	(-110, -10, 0, 180) -20, 10	= 41,3	(-100, 0, 10, 190) 20	= 47,9
		3	-		(-80, 0, 180, 0)	= 39,4	(-50, 0, 180, - 10)	= 45,4
		4	-		-		-	

Tableau III-2 - Isomères MESO

tt	(0, 0, 0, 0) E_{tt}=30,1 Kcal/mole	1	(10, 10, 10, 10)	= 27,3	(10, 10, 10, 10)	= 31,7	(0, 0, 10, 10 10, 10, 20, 20)	= 34,8
		2	(10, 20, 20, 180)	} 35,8	(10, 20, 20, 180)	} 38,9	(0, 0, 20, 170)	} 46,9
		3	(20, 10, 180, 20)		(20, 10,180, 20)		(0, 0,170, 20)	
		4	(0, 10, 180,180)	= 44,8	(0, 10,180, 180)	= 47,9	(-10, -10, 170, 170) -20	= 58,7
g-t	(-90, -10, 10, 0) E_{g-t}=33,6 Kcal/mole	1	(-90, -10, 10, 0)	= 33,2	(-90, -10, 20, 0)	= 36,0	(-90, -10, 20, 0)	= 38,4
		2	-		-		(-90, -10, 20, 170)	= 49,3
		3	(-70, 0, 190, 0)	= 37,5	(-70, 0, 180, 0)	= 39,7	(-70, 0, 180, 0)	= 46,2
		4	(-80, - 10, 180, 180) -90 -20	= 44,4	(-80, -10, 180, 180) -70 0	= 47,5	(-80, -10, 180, 170) 0	= 57,0
g-g-	(-100,-100, 10, 10) E_{g-g-}=33,6 Kcal/mole	1	(-100, -100, 10, 10)	= 33,7	(-100, -100, 20, 20)	= 35,9	(-100, -100, 20, 20)	= 38,1
		2	(-100, - 90, 10, 180)	} 38,9	(-100, -90, 20, 180) -80	} 40,7	(-100, - 80, 20, 180)	} 47,1
		3	(-90, -100, 180, 10)		-90, -100, 180, 20) -80		(-80, -100, 180, 20)	
		4	(-90, -80, 180, 190)	= 44,0	(-90, -90, 180, 180)	= 45,7	(-80, - 80 , 180,180)	=56,3

Tableau III-3 - Isomères RACEMIQUE

Positions et énergies des conformères stables

celles du diphényl 2,4-pentane.

Lorsque, au contraire, la distance entre le substituant et l'hydrogène en alpha est maximale (cycle 2 de la conformation 2, cycle 1 de la conformation 3, cycles 1 et 2 de la conformation 4), l'interaction de ces deux groupements devient négligeable devant la répulsion exercée sur le substituant par les hydrogènes et le carbone en bêta, ainsi que par le méthyle terminal. Dans le cas de la conformation 4 où ces phénomènes sont multipliés par 2, la position g-t n'est plus stable. De même que précédemment, les courbes d'énergie potentielle (figures **I.1 à I.4**) expliquent l'accroissement plus important observé pour le dérivé orthométhylé, la différence entre les composés chloré et bromé provenant de l'effet attractif du brome pour des rayons R_{ij} supérieurs à 3,5 Å.

I.2. - Etude des isomères RACEMIQUE

Les angles Φ_1, Φ_2, Ψ_1, Ψ_2 relatifs aux conformations stables des isomères racémiques sont reportés dans le tableau III.3. Une analyse analogue à celle qui vient d'être effectuée pour les diphényl 2,4-pentanes méso montre que la variation d'énergie observée entre les divers composés pour les conformations de type 1 résulte des interactions entre le substituant et l'hydrogène en alpha. En outre, dans le cas de la conformation tt, la proximité des deux cycles benzéniques donne également à la répulsion entre les deux substituants un rôle déterminant.

Lorsque les angles Ψ_1 et Ψ_2 deviennent voisins de 180°, ces interactions diminuent considérablement. Les facteurs essentiels sont, comme dans l'isomère méso, les interactions exercées par le substituant sur les groupements distants de 2,5 à 3 Å, l'hydrogène en bêta et le méthyle terminal.

II. - ETUDE DES POSSIBILITES DE MOUVEMENT

Les surfaces d'énergie potentielle, représentées sur les figures **III.3 à 10**, sont obtenues en associant à chaque couple (Φ_1, Φ_2) le couple (Ψ_1, Ψ_2) qui donne à l'énergie E une valeur minimale. De la même façon, les courbes $E = f(\Psi_1)$, et $E = f(\Psi_2)$, reproduites sur les figures **III.11 à 14** sont tracées en déterminant l'ensemble (Φ_1, Φ_2, Ψ_2) (ou (Φ_1, Φ_2, Ψ_1)) qui minimise E

pour un angle Ψ_1 (ou Ψ_2) donné. Le but de cette représentation est de rendre compte des déformations les plus probables des molécules étudiées. Seuls ont été ainsi envisagés les mouvements qui correspondent à un chemin minimal en énergie. En particulier, dans le cas de l'oscillation propre d'un noyau benzénique, si ce chemin correspond à une déformation au niveau de la chaîne, celle-ci a été considérée.

II.1. - Changements de conformation

L'examen des paramètres Ψ_1 et Ψ_2 qui déterminent les valeurs des énergies reportées sur les cartes **III.3 à 10** montre que tous les changements conformationnels s'effectuent sans variation importante de l'orientation des noyaux benzéniques par rapport à la chaîne principale. En particulier, il n'est pas possible d'envisager une déformation de la partie aliphatique qui laisse simultanément, dans le repère du laboratoire, les deux cycles parallèles à des plans donnés : Toute rotation d'angle Φ_1 ou Φ_2 est immédiatement répercutée au niveau des phényles latéraux.

Les énergies d'activation ΔE_{ij} relatives aux changements de conformation sont reportées dans les tableaux **III.4 à III.7.** Elles varient peu avec la nature du substituant, mais dépendent beaucoup de sa position par rapport à celle de l'hydrogène en alpha.

Afin de comparer à la fois la fréquence et l'efficacité de ces mouvements l'écart absolu moyen résultant des changements de conformation a été évalué autour de chaque position d'équilibre par un calcul analogue à celui qui a été effectué pour les dimères des polyoxyphénylènes (Chapître II).

La probabilité de passer du site i au site j adjacent au précédent est donnée par la formule :

$$p_{i \to j} = \frac{\exp(-\Delta E_{ij}/RT)}{1 + \sum_j \exp(-\Delta E_{ij}/RT)}$$

L'écart absolu moyen $\overline{|\Delta\Phi_{1_i}|}$ autour de la position d'équilibre i s'écrit :

$$\overline{|\Delta\Phi_{1_i}|} = \sum_j p_{i \to j} \, |\Phi_{1_i} - \Phi_{1_j}|$$

De la même façon :

$$\overline{|\Delta\Phi_{2_i}|} = \sum_j p_{i \to j} \, |\Phi_{2_i} - \Phi_{2_j}|$$

En outre, afin de tenir compte des différences d'énergie existant entre les positions stables d'une même molécule, ces angles moyens ont été affectés du poids statistique p_i de chaque état i. Le produit $P_{i \to j}$ de p_i et de la probabilité $p_{i \to j}$ peut être considéré comme une mesure approchée de la fréquence de passage de la conformation i à la conformation j. Ces diverses grandeurs sont rassemblées dans les tableaux III.4 à III.7. Dans le tableau III.8 sont reportées les caractéristiques des changements de conformation qui conduisent aux amplitudes moyennes pondérées $p_i \overline{|\Delta\Phi_{1.}|}_i$ et $p_i \overline{|\Delta\Phi_{2.}|}_i$ les plus grandes. Pour le diphényl 2,4-pentane racémique, ce mouvement est l'échange entre les positions tt et tg- (ou g-t puisque la molécule est symétrique). Il en est de même pour les molécules de type 1 et 3 des composés racémiques orthosubstitués. Dans les molécules de type 4, il apparaît un nivellement des surfaces d'énergie. De plus, la probabilité d'existence de la position tt diminue au profit de g-g-. La déformation favorisée est alors celle qui fait passer de g-g- à tg- ou g-t et réciproquement.

Le diphényl 2,4-pentane méso n'offre qu'une seule possibilité de changement de conformation : tt $\overset{\rightarrow}{\leftarrow}$ g-t (ou tg+). Ce résultat est conservé dans les dérivés de type 2. Par contre dans les composés 1 et 4, la position tt se dédouble. L'écart angulaire maximum correspond alors à l'équilibre entre tt et son énantiomère $tt^{\star}$: tt $\overset{\rightarrow}{\leftarrow}$ $tt^{\star}$. Il est intéressant de constater que cet échange, qui ne s'accompagne que d'une rotation d'amplitude relativement restreinte de l'ensemble de la molécule autour des liaisons $C_{aliphatique} - C_{aliphatique}$, est affecté d'une probabilité $P_{i \to j}$ élevée. Inversement, le passage de tt à tg- dans les molécules racémiques de type 1 est un mouvement de grande amplitude correspondant au franchissement de barrières d'énergie plus hautes, mais de probabilité $P_{i \to j}$ très faible. Ce résultat sur les conformations 1 est important car elles sont certainement nombreuses dans la chaîne de polymère.

II.2. - <u>Rotation des cycles latéraux autour des axes $C_{alpha} - C_{aromatique}$</u>.

Les possibilités de rotation propre des noyaux benzéniques autour de l'axe $C_{alpha} - C_{aromatique}$ ont été envisagées lorsqu'elles empruntent effectivement un chemin minimal en énergie. Elles sont représentées sur les figures III-11 à 14. L'amplitude d'un tel mouvement autorisé par une variation de 6 kcal/cycle est reportée pour chaque position d'équilibre sur les tableaux III-9 et 10. Elle est en général légèrement inférieure à celle qui est observée pour le diphényl 2,4-pentane lorsque le substituant en ortho est voisin de l'hydrogène en alpha. Dans le cas contraire, c'est-à-dire si l'angle Ψ_i est proche

de 180°, l'oscillation du cycle est soit très réduite: de l'ordre de $\pm$ 10°, soit même impossible. La chaîne principale a alors tendance à se déformer simultanément et le changement de conformation est préféré à l'oscillation.

Il faut également remarquer que, quelle que soit la position envisagée, toute augmentation de π de l'un des angles Ψ_i exige un apport d'énergie important (supérieur à 15 kcal/cycle), beaucoup plus élevé que celui qui est demandé pour le diphényl 2,4-pentane. C'est pour cette raison que nous avons considéré que les conformations de type 1, 2, 3 et 4 appartiennent à quatre molécules différentes.

La comparaison approximative des fréquences respectives des oscillations et des changements de conformation autour d'une même position peut se résumer à celle de l'énergie que ces mouvements nécessitent. Dans l'exemple considéré d'un apport de 6 kcal/mole, à l'exception du passage de tt à tg- dans le dérivé bromé racémique 1, toutes les oscillations sont moins probables que les changements de conformation. De même les écarts moyens $P'_i|\Delta\Psi_{1_i}|$ et $P'_i|\Delta\Psi_{2_i}|$, où P'_i est le produit $p_i\, e^{-6/RT}$, sont plus faibles que les valeurs correspondantes $P_{i \to j}|\Delta\Phi_{1_i}|$ et $P_{i \to j}|\Delta\Phi_{2_i}|$.

Conclusion

Les calculs d'énergie conformationnelle que nous avons effectués ont montré que l'introduction d'un atome de brome, de chlore ou d'un groupement méthyle en ortho des cycles benzéniques ne provoque que de très légères modifications des positions et des énergies de conformations stables du diphényl 2,4-pentane lorsque le substituant est voisin de l'hydrogène en alpha. S'il occupe au contraire l'autre site ortho, la déformation reste faible, mais l'énergie de la conformation augmente considérablement. Cet effet croît du brome, au chlore et au méthyle.

La même distinction entre les deux positions ortho apparaît au niveau de la mobilité intramoléculaire de ces composés. La rotation de π d'un noyau benzénique autour de la liaison $C_{alpha} - C_{aromatique}$ exigeant un apport d'énergie élevé, nous avons été conduits à envisager pour chaque dérivé ortho-substitué quatre molécules différentes.

L'analyse des mouvements intramoléculaires liés soit à un changemet de conformation, soit à des oscillations des cycles autour de leur axe binaire, a révélé que, pour chacun des composés ainsi définis, il existe un changement de conformation préférentiel. Quant aux possibilités de rotation propre des noyaux benzéniques, elles dépendent essentiellement des positions relatives du

substituant et de l'hydrogène en alpha. Lorsque ceux-ci sont éloignés, elles sont très réduites, voire même impossibles. Dans le cas contraire, nous avons observé un comportement voisin de celui du diphényl 2,4-pentane et comparé l'amplitude et la fréquence de ces mouvements aux grandeurs caractéristiques déterminées pour les changements de conformation.

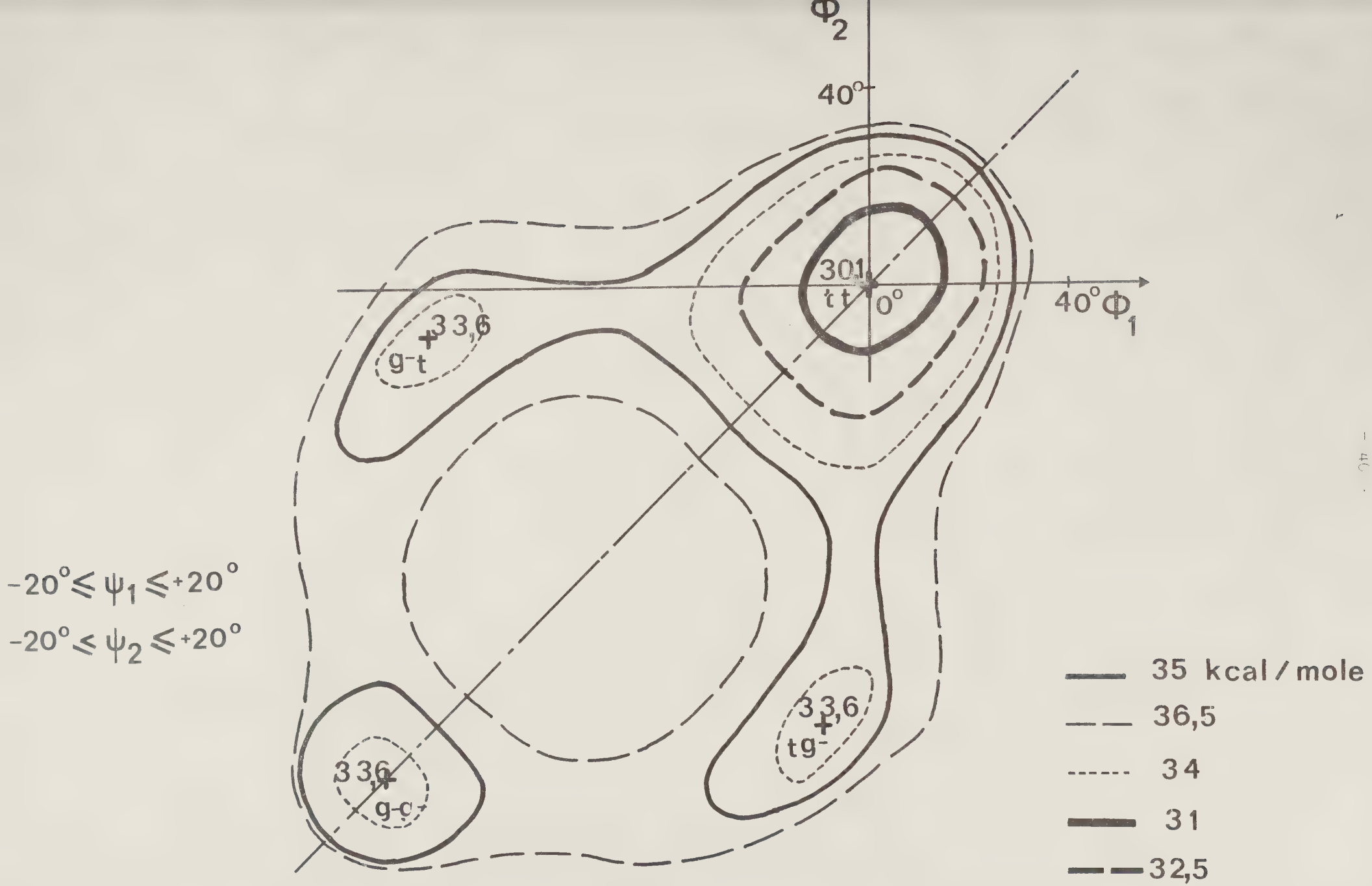


Figure III.3. - Energies conformationnelles du diphényl 2,4 pentane racémique

Figure III.4. - Energies conformationnelles du diphényl 2,4 pentane méso

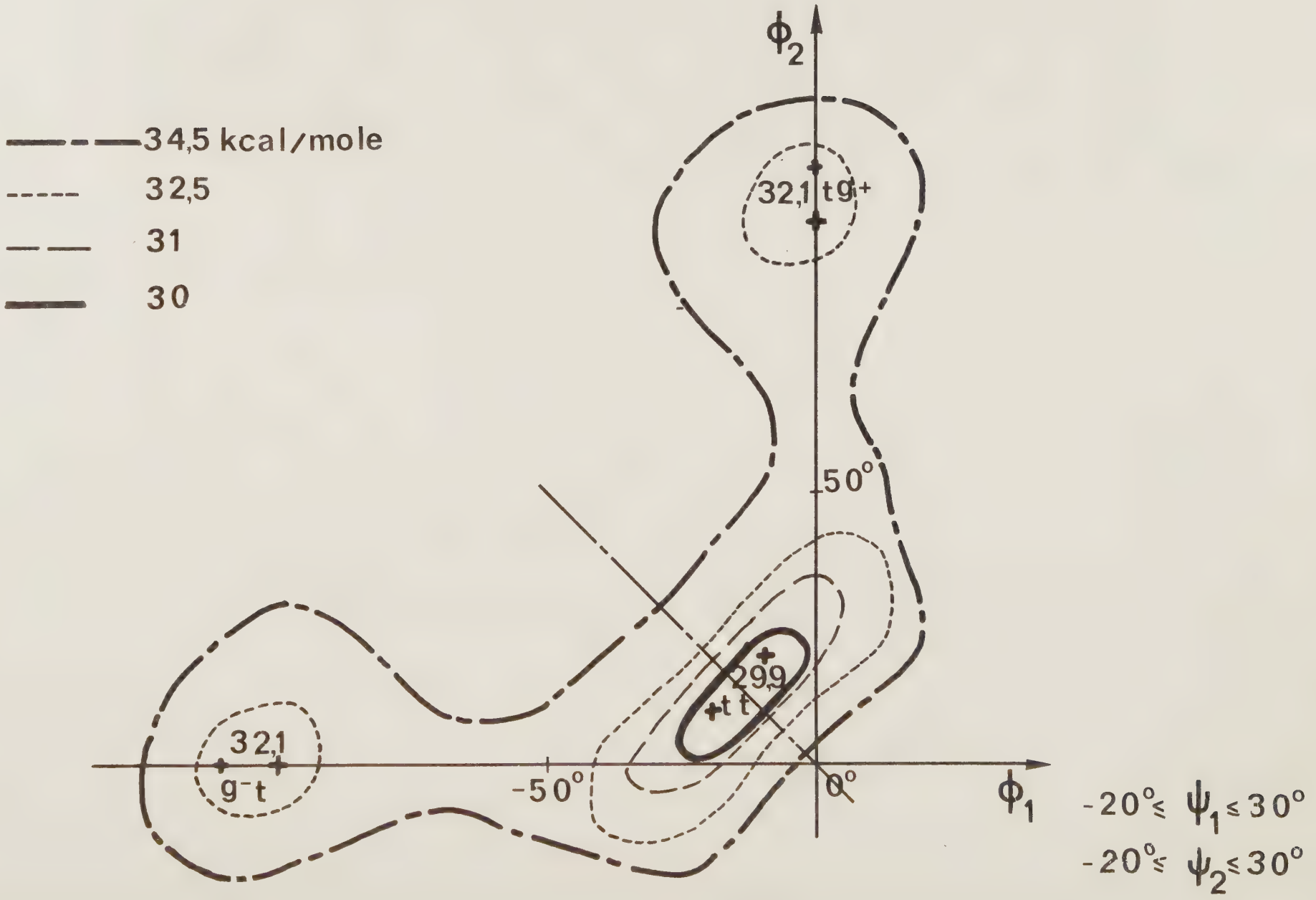


Figure III.5. - Energies conformationnelles du dérivé o-bromé racémique

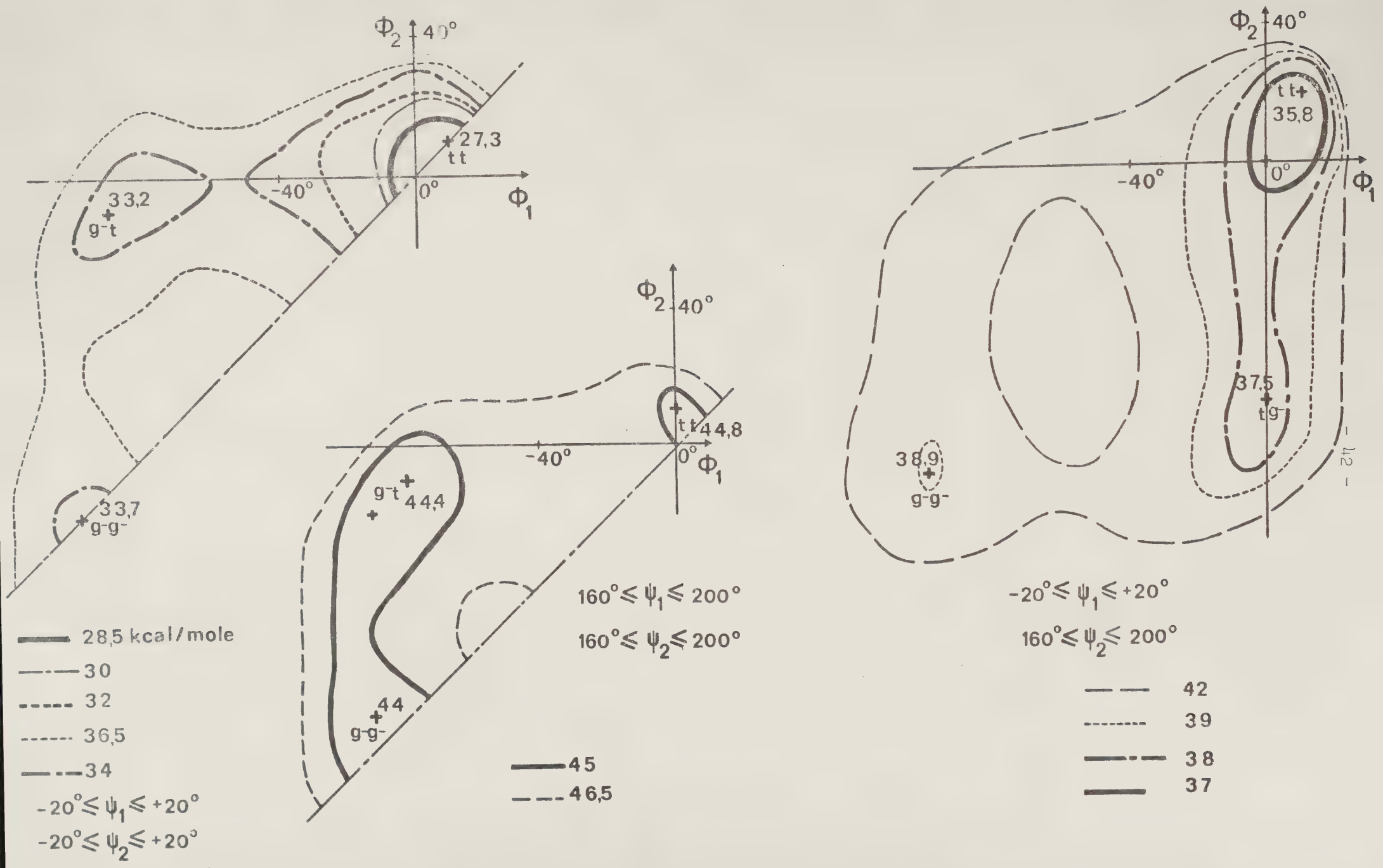


Figure III.6. - Energies conformationnelles du dérivé o-chloré racémique

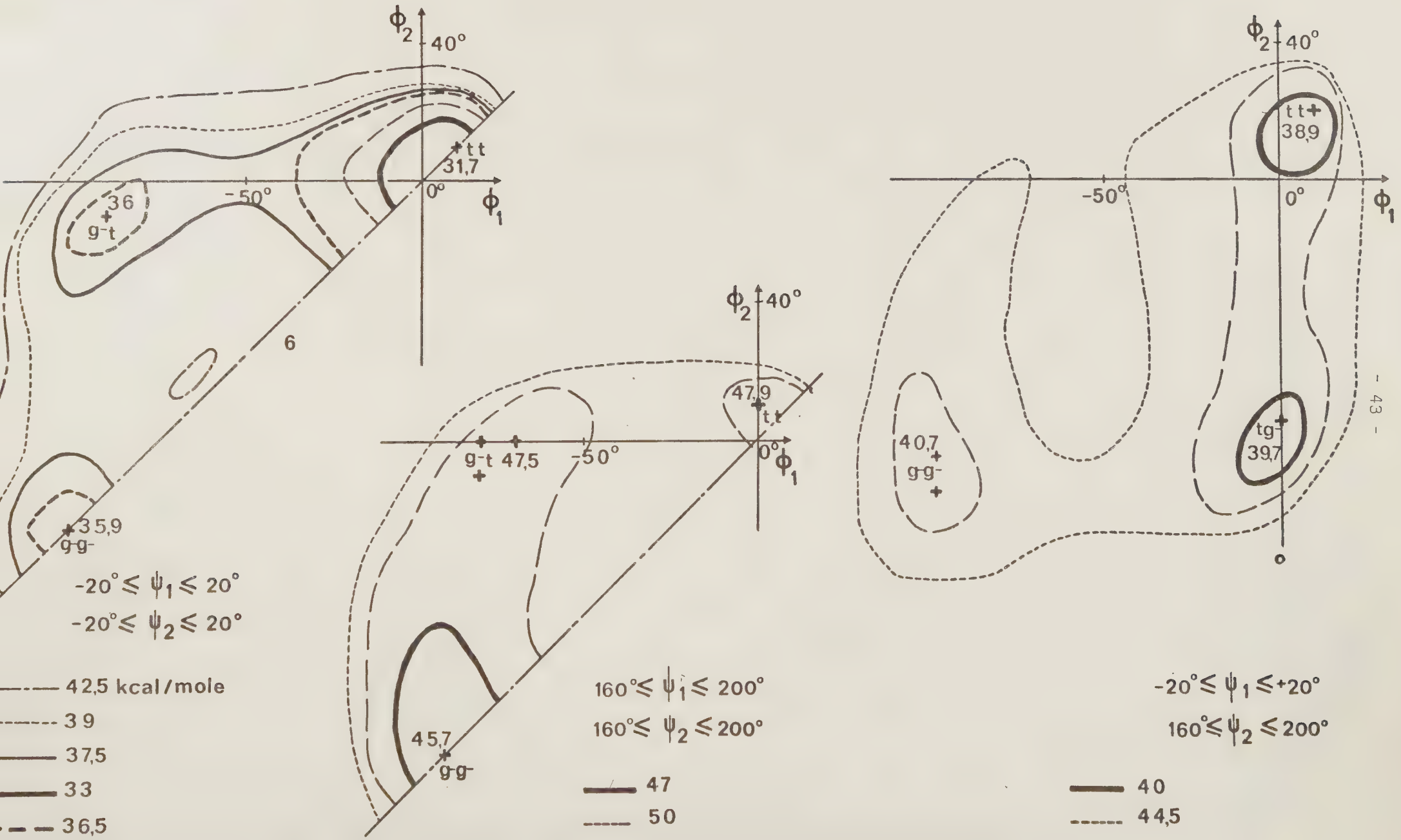


Figure III.7. - Energies conformationnelles du dérivé o-méthylé racémique

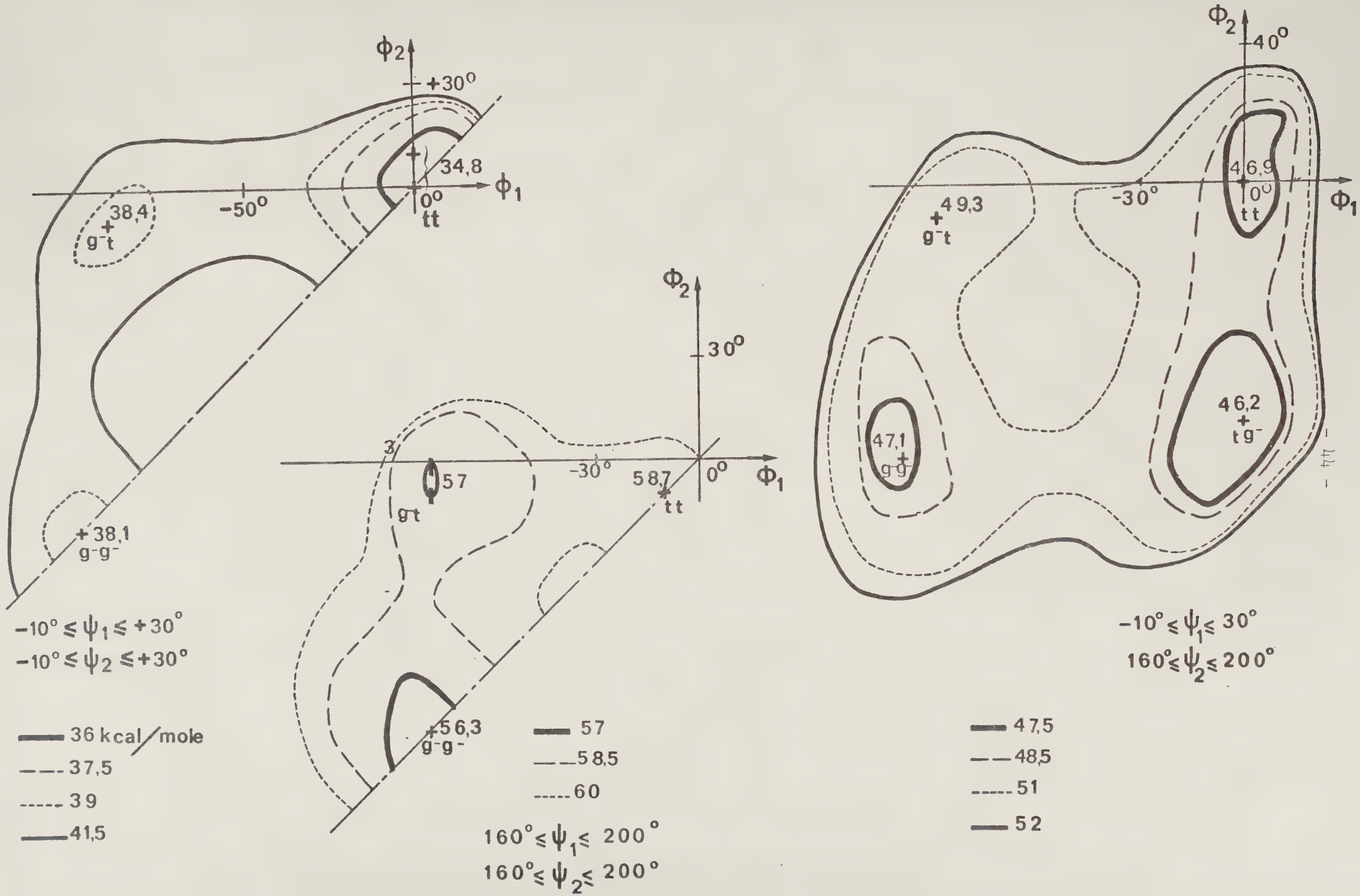


Figure III.8. - Energies conformationnelles du dérivé o-bromé méso

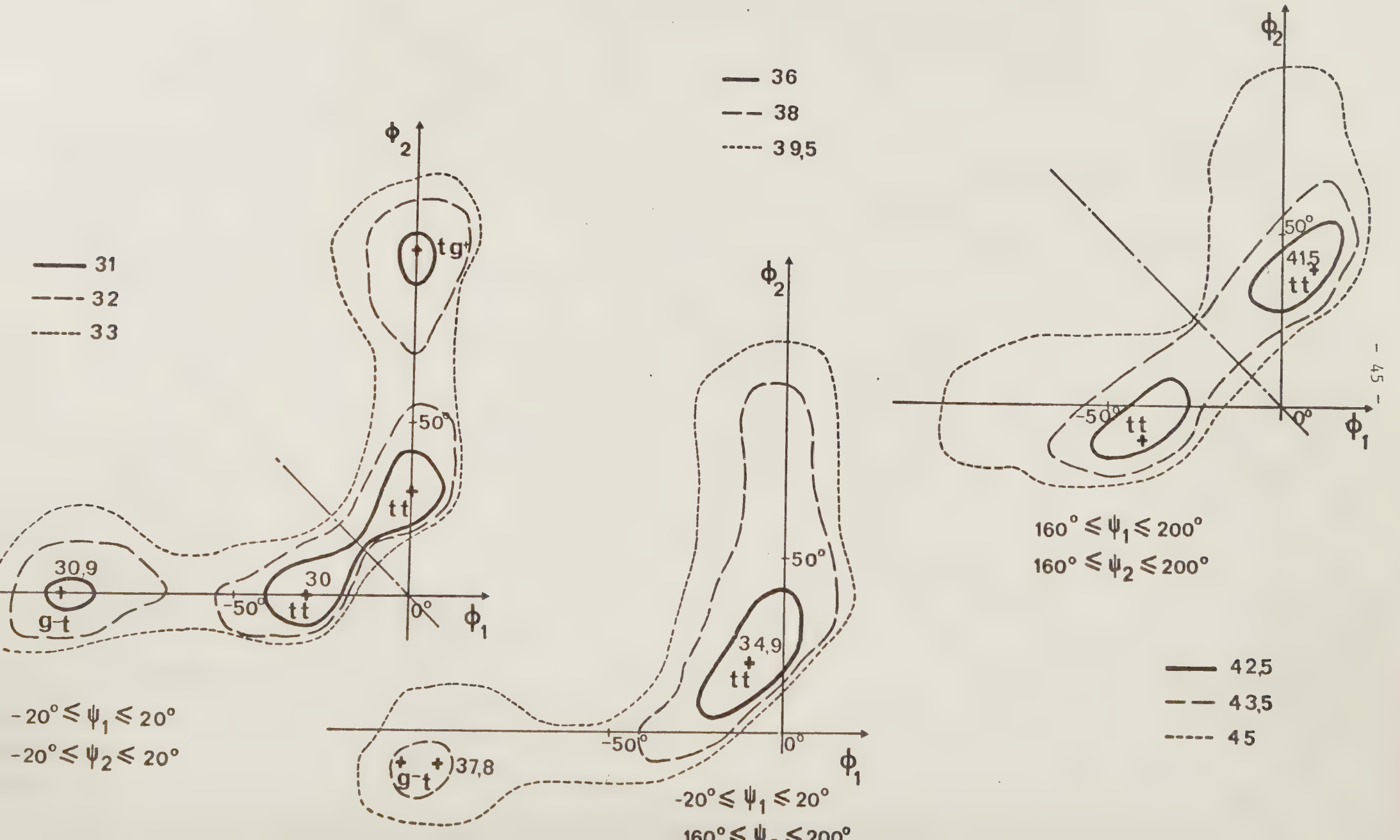


Figure III.9. - Energies conformationnelles du dérivé o-chloré méso

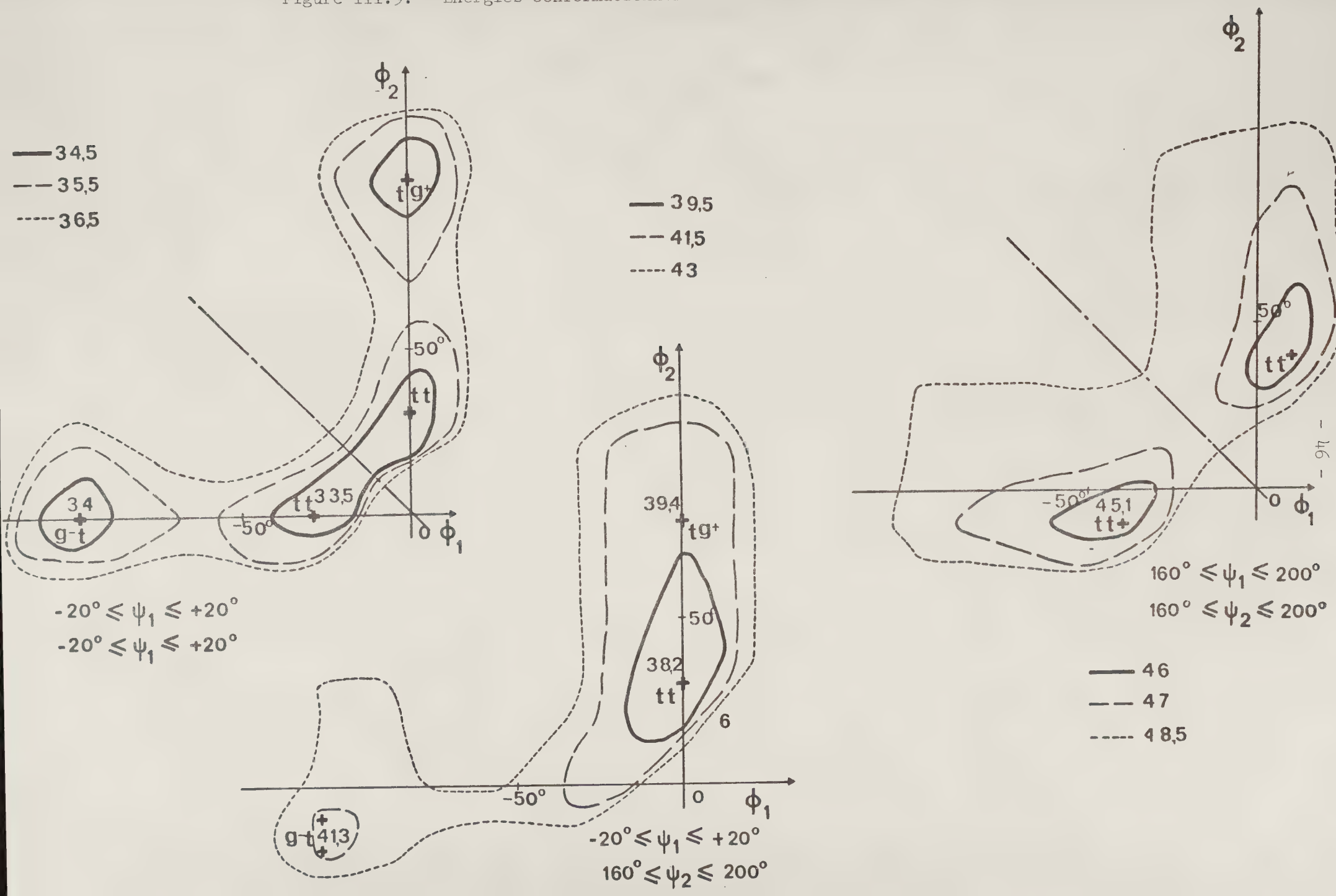


Figure III.10. - Energies conformationnelles du dérivé o-méthylé méso

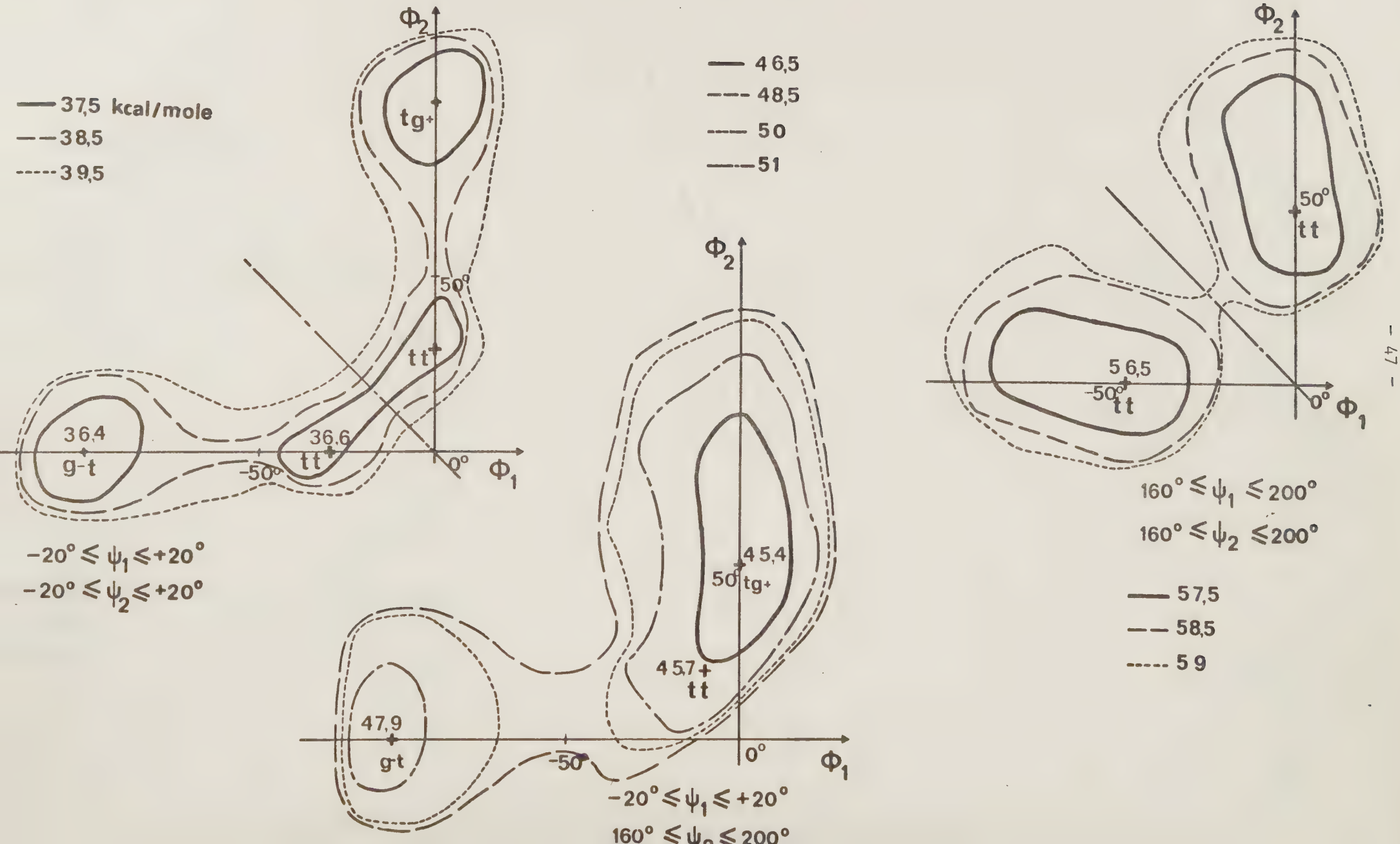


Figure III.11. - Possibilités de rotation interne des cycles benzéniques

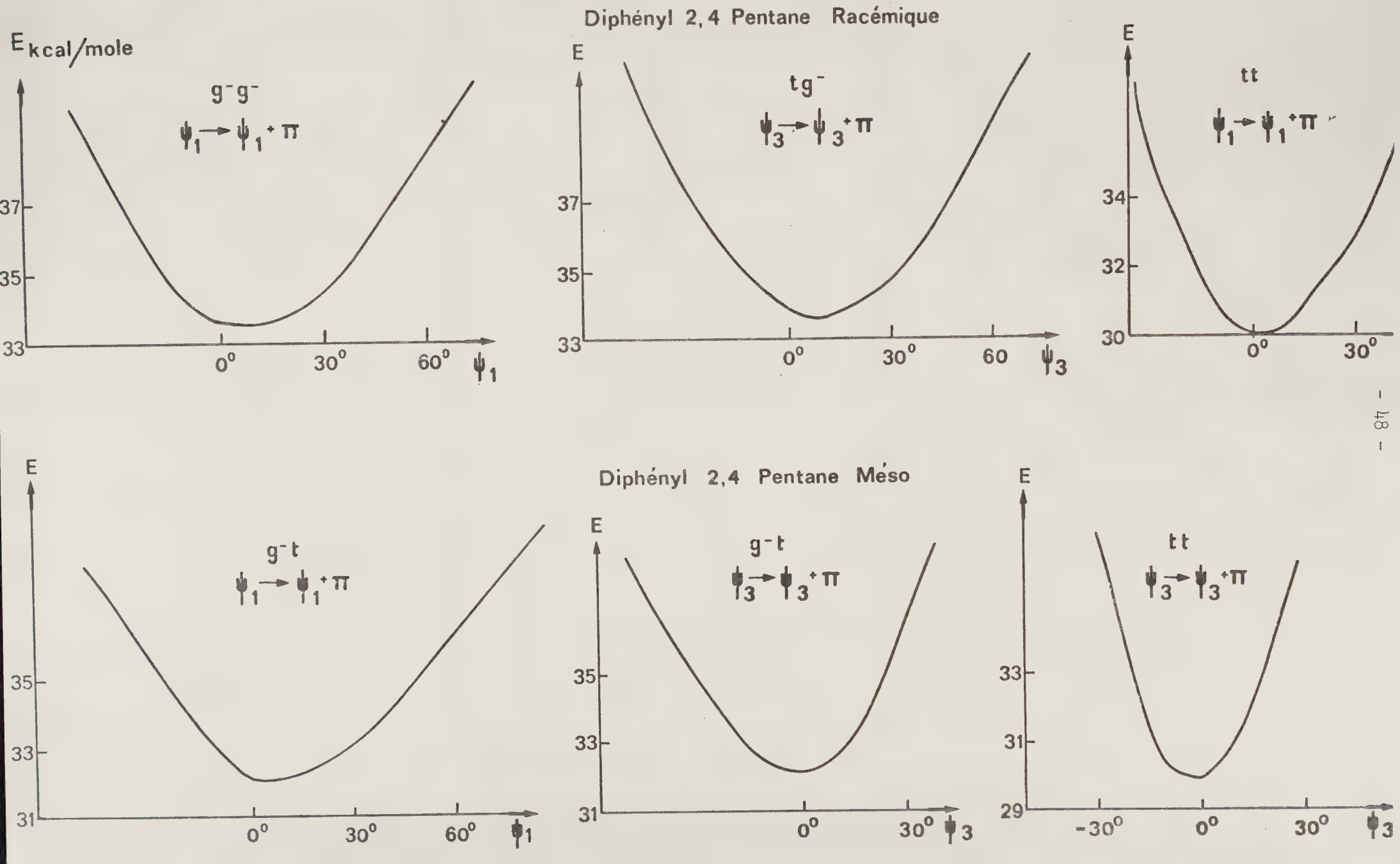


Figure III.12. - Possibilités de rotation interne des cycles benzéniques

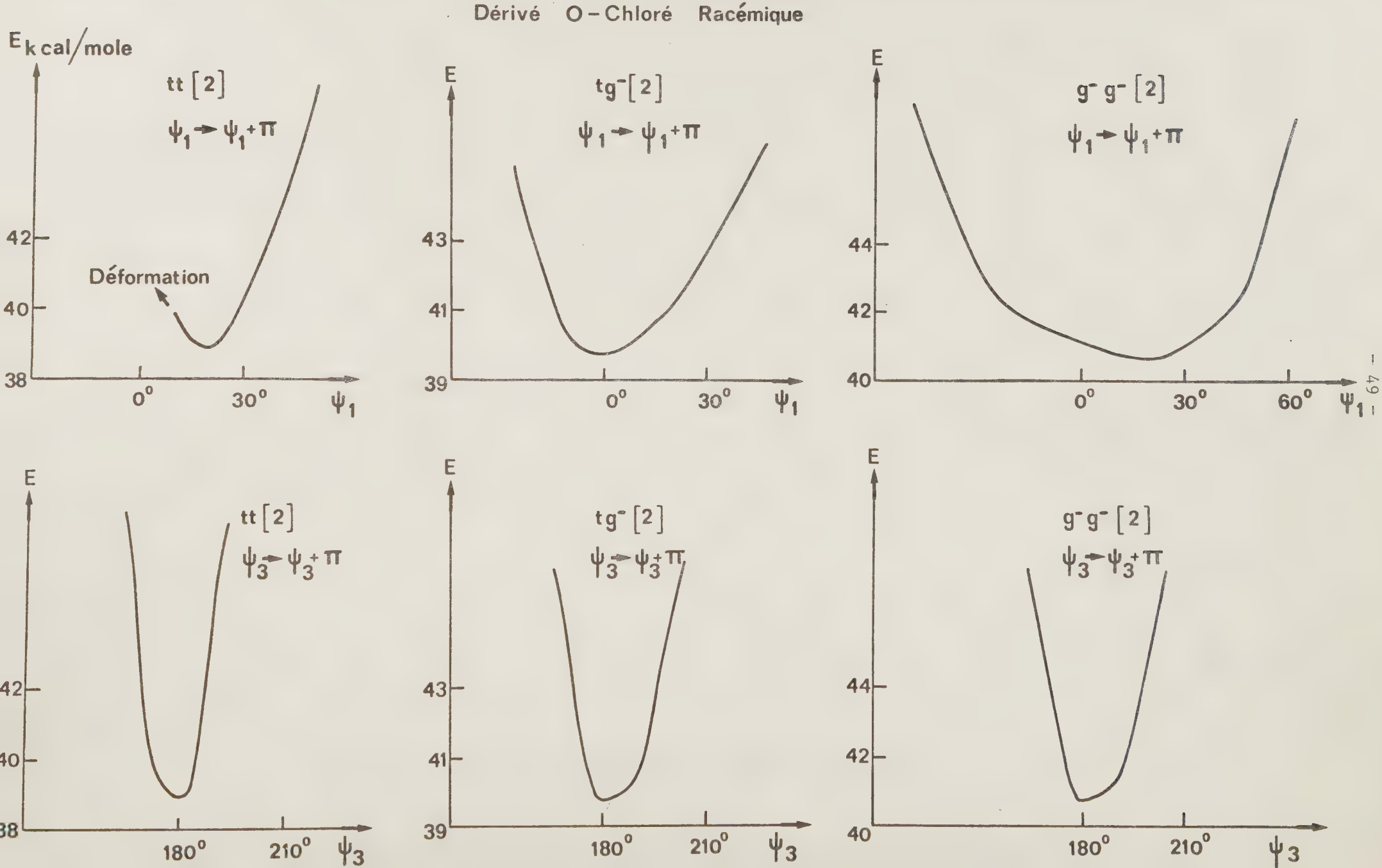


Figure III.13. - Possibilités de rotation interne des cycles benzéniques

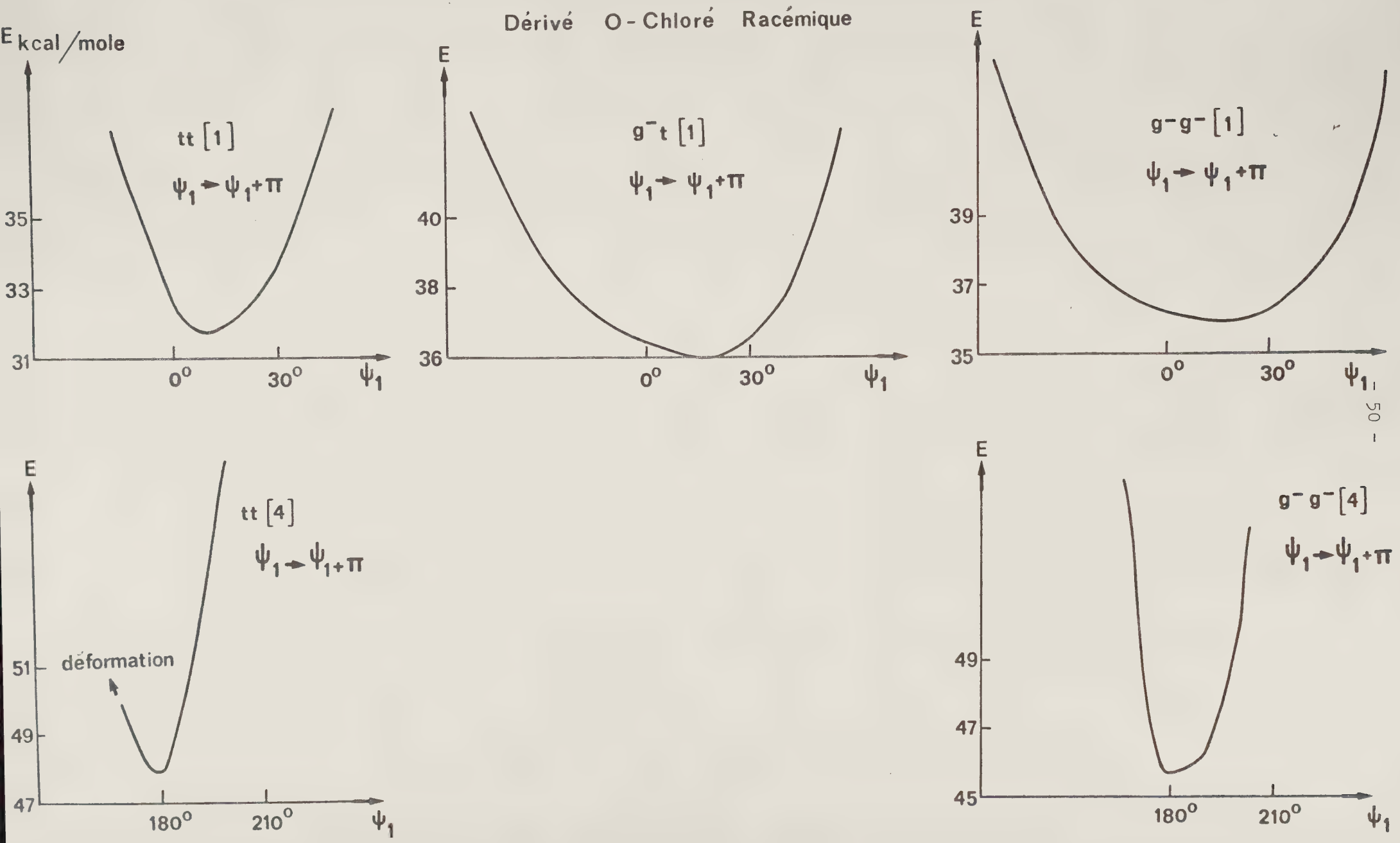
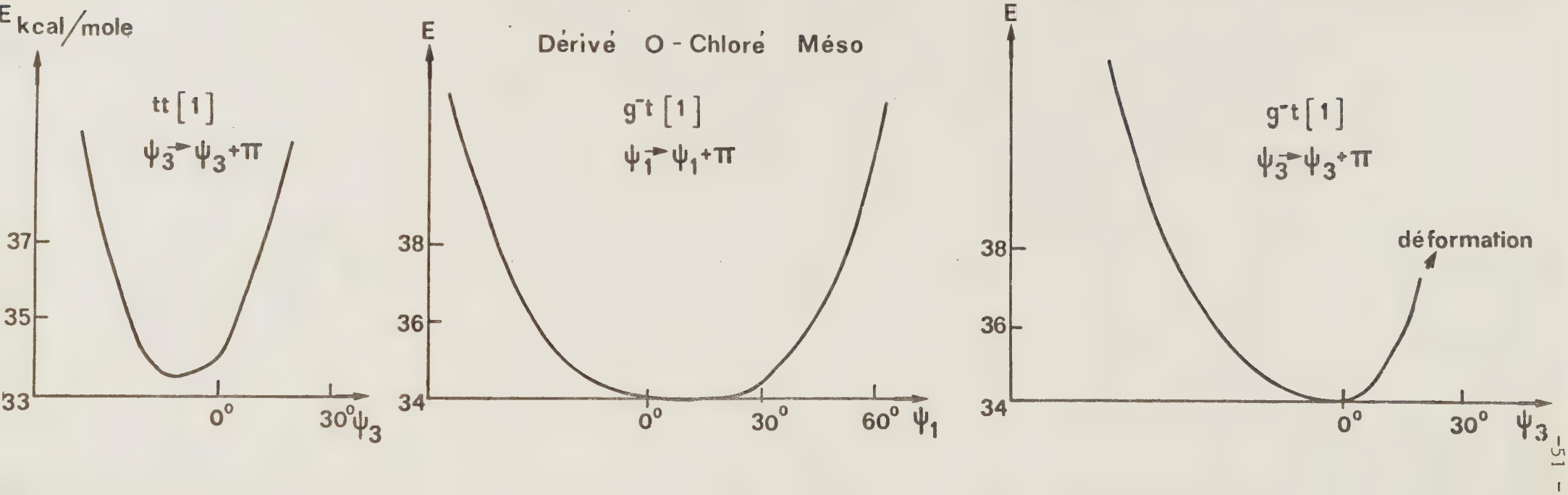
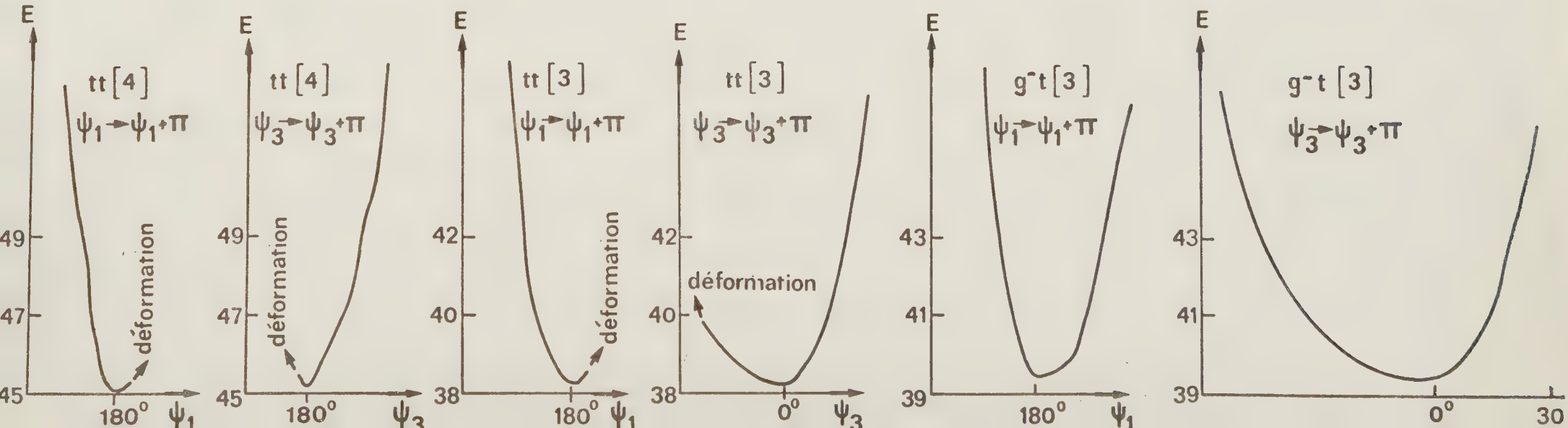


Figure III.14. - Possibilités de rotation interne des cycles benzéniques





RACEMIQUE	E_i kcal/mole	ΔE_{i_j}	ΔE_{i_j}	$p_{i\to j}$	$\lvert\overline{\Delta\Phi_{1_i}}\rvert$ (°)	$\lvert\overline{\Delta\Phi_{2_i}}\rvert$ (°)	p_i	$P_{i\to j} = p_i p_{i\to j}$	$p_i \lvert\overline{\Delta\Phi_{1_i}}\rvert$	$p_i \lvert\overline{\Delta\Phi_{2_i}}\rvert$	$P'_i = p_i\, e^{-6/RT}$
g-t ← tt → tg⁻	30,1	4,8		3.10^{-4}	0,003	0,03	0,994	3.10^{-4}	0,003	0,03	$4,5.10^{-5}$
			4,8	3.10^{-4}	0,03	0,003			0,03	0,003	
g-g- ← g-t → tt	33,6	1,3		0,10	1,02	9,16	$2,88.10^{-3}$	3.10^{-4}	0,0029	0,026	$1,4.10^{-7}$
			2,7	0,011	0,9	0,1		3.10^{-5}	0,0026	0,0003	
g-g- → g-t	33,6	2,6		0,013	1,16	0,1	$2,88.10^{-3}$	4.10^{-5}	0,0033	0,0004	$1,4.10^{-7}$
MESO											
tg+ ← tt → g-t	29,9	4,3		8.10^{-4}	0,06	0,008	0,971	8.10^{-4}	0,06	0,008	$4,4.10^{-5}$
			4,3	8.10^{-4}	0,008	0,06			0,008	0,06	
g-t → tt	32,1	2,1		0,029	2,3	0,3	0,029	8.10^{-4}	0,069	0,009	$1,3.10^{-6}$

Tableau III-4 - Changements de conformation du diphényl-2,4 pentane

$$\lvert\overline{\Delta\Phi_{1_i}}\rvert = p_{i\to j}\ \lvert\Delta\Phi_{1_i}\rvert$$

$$\lvert\overline{\Delta\Phi_{2_i}}\rvert = p_{i\to j}\ \lvert\Delta\Phi_{2_i}\rvert$$

N° de la conformation	RACEMIQUE	E_i kcal/mole	ΔE_{i_j}	ΔE_{i_j}	$p_{i\to j}$	$\lvert\overline{\Delta\Phi_1}_i\rvert$ (°)	$\lvert\overline{\Delta\Phi_2}_i\rvert$ (°)	p_i	$P_{i\to j} = p_i p_{i\to j}$	$p_i\lvert\overline{\Delta\Phi_1}_i\rvert$	$p_i\lvert\overline{\Delta\Phi_2}_i\rvert$	$P'_i = p_i e^{-6/RT}$
1	g-t → tt	33,2	0,8		0,20	20	4,1	$5,36.10^{-5}$	10^{-5}	10^{-3}	2.10^{-4}	2.10^{-9}
	g-g-			3,3	0,003	0,03	0,3		$2,0.10^{-7}$	$0,2.10^{-5}$	$1,9.10^{-5}$	
	tt → tg-	27,3	6,7		$1,4.10^{-5}$	-	-	1	$1,4.10^{-5}$	$2,8.10^{-4}$	$1,4.10^{-3}$	$4,5.10^{-5}$
	g-t			6,7	$1,4.10^{-5}$	-	-		$1,4.10^{-5}$	$1,4.10^{-3}$	$2,8.10^{-4}$	
	g-g- →tg-	33,7	2,8		0,009	0,8	0,09	$2,3.10^{-5}$	$2,1.10^{-7}$	$1,9.10^{-5}$	$2,0.10^{-6}$	10^{-9}
	g-t			2,8	0,009	0,09	0,8		$2,1.10^{-7}$	$0,2.10^{-5}$	$1,9.10^{-5}$	
3	g-t → tt	37,5	0,4		0,34	3	30	0,055	0,018	0,18	1,7	$2,5.10^{-6}$
	g-g-			4,4	-	-	-		$3,5.10^{-5}$	$3,5.10^{-3}$	7.10^{-4}	
	tt → g-t	35,8	2,1		0,029	0,3	2,6	0,939	0,027	0,27	2,4	$4,3.10^{-5}$
	g-g-			6,0	-	-	-		4.10^{-5}	$4,5.10^{-3}$	$4,5.10^{-3}$	
	g-g- →g-t	38,9	3,0		0,007	0,7	0,14	0,005	3.10^{-5}	0,003	6.10^{-4}	$2,3.10^{-7}$
	tt			2,9	0,008	0,9	0,9		4.10^{-5}	$4,5.10^{-3}$	$4,5.10^{-3}$	
4	g-t → tt	44,4	1,3		0,074	5,9	1,5	0,289	0,021	1,71	0,42	$1,3.10^{-5}$
	g-g-			0,5	0,28	-	16,8		0,081	0	4,9	
	tt → tg-	44,8	0,9		0,154	3,0	12,3	0,15	0,023	0,46	1,8	$6,7.10^{-6}$
	g-t			0,9	0,154	12,3	3,0		0,023	1,83	0,46	
	g-g- →tg-	44,0	0,9		0,154	9,2	-	0,56	0,087	5,2	0	$2,5.10^{-5}$
	g-t			0,9	0,154	-	9,2		0,087	0	5,2	

MESO

1	tt → tt*	30,0	0,4		0,33	10	10	0,82	0,272	8,16	8,16	$3,7.10^{-5}$
	g-t			2,1	0,02	1,4	-		0,016	1,12	0	
	g-t →tt	30,9	1,2		0,119	8,3	-	0,18	0,022	1,52	0	$8,2.10^{-6}$
2	tt → tg^+	34,9	-		-	-	-	0,992	-	-	-	$4,5.10^{-5}$
	g-t			4,1	0,001	0,1	-		0,001	0,1	0,03	
	g-t →tt	37,8	1,2		0,119	10,7	3,5	0,008	0,00094	0,085	0,028	$3,6.10^{-7}$
	tg^+ →tt	-	-		-	-	-	-	-	-	-	
4	tt → tt*	41,5	1,5		0,076	3,8	3,8	1	0,076	3,8	3,8	$4,5.10^{-5}$

Tableau III-5 - Changements de conformation du dérivé o-Bromé

$$\lvert\overline{\Delta\Phi_1}_i\rvert = p_{i\to j}\,\lvert\Delta\Phi_{1_i}\rvert \qquad \lvert\overline{\Delta\Phi_2}_i\rvert = p_{i\to j}\,\lvert\Delta\Phi_{2_i}\rvert$$

N° de la conformation	RACEMIQUE	E_i kcal/mole	ΔE_{i_j}	ΔE_{i_j}	$p_{i\to j}$	$\overline{\lvert\Delta\Phi_1\rvert}_i$ (°)	$\overline{\lvert\Delta\Phi_2\rvert}_i$ (°)	p_i	$p_{i\to j} = p_i p_{i\to j}$	$p_i \overline{\lvert\Delta\Phi_1\rvert}_i$ (°)	$p_i \overline{\lvert\Delta\Phi_2\rvert}_i$ (°)	$p'_i = p_i e^{-6/RT}$
1	g-t → tt	36,0	1,2		0,118	11,8	2,4	$7,7.10^{-4}$	$9,1.10^{-5}$	0,0091	0,0018	$3,5.10^{-8}$
	g-g-			2,9	0,007	0,07	0,6		5.10^{-6}	5.10^{-5}	5.10^{-4}	
	tt → tg-	31,7	5,5		10^{-4}	-	-	0,998	10^{-4}	0,0021	0,010	$4,5.10^{-5}$
	g-t			5,5	10^{-4}	-	-		10^{-4}	0,010	0,0021	
	g-g- → tg-	35,9	3,0		0,007	0,6	0,07	$9,1.10^{-4}$	6.10^{-6}	5.10^{-4}	6.10^{-5}	$4 .10^{-8}$
	g-t			3,0	0,007	0,07	0,6		6.10^{-6}	7.10^{-5}	5.10^{-4}	
3	g-t → tt	39,7	1,3		0,103	9,2	1,03	0,20	0,020	1,85	0,20	$9 .10^{-6}$
	g-g-			4,2	8.10^{-4}	-	-		$1,6.10^{-4}$	0,0016	0,016	
	tt → g-t	38,9	2,1		0,029	2,6	0,29	0,76	0,022	2,0	0,22	$3,5.10^{-5}$
	g-g-			6,0	$4,4.10^{-5}$	-	-		$3,4.10^{-5}$	0,0033	0,0033	
	g-g- → g-t	40,7	3,4		0,003	0,3	0,003	0,038	$1,3.10^{-4}$	0,011	0,0013	$1,7.10^{-6}$
	tt			4,3	7.10^{-4}	-	-		$2,9.10^{-5}$	0,0029	0,0029	
4	g-t → tt	47,5	1,5		0,043	2,9	0,43	0,046	0,0019	0,14	0,019	$2,1.10^{-6}$
	g-g-			0,1	0,44	4,4	35,1		0,020	0,20	1,62	
	tt → tg-	47,9	1,1		0,121	1,2	8,4	0,024	0,003	0,03	0,21	$1,1.10^{-6}$
	g-t			1,1	0,121	8,5	1,2		0,003	0,20	0,03	
	g-g- → tg-	45,7	1,9		0,039	3,1	0,4	0,93	0,036	2,9	0,36	$4,2.10^{-5}$
	g-t			1,9	0,039	0,4	3,1		0,036	0,36	2,9	
	MESO											
1	tt → tt*	33,5	0,3		0,371	11,1	11,1	0,697	0,26	7,7	7,7	$3,2.10^{-5}$
	g-t			2,1	0,018	1,3	-		0,013	0,9	0	
	g-t → tt	34,0	1,6		0,065	4,5	-	0,30	0,020	1,4	0	$1,4.10^{-5}$
2	tt → tg+	38,2	1,3		0,10	0	5,1	0,876	0,09	0	4,5	$4 .10^{-5}$
	g-t			4,6	4.10^{-4}	-	-		$3,7.10^{-4}$	0,04	0,015	
	g-t → tt	41,3	1,5		0,076	8,3	3,0	0,005	$3,8.10^{-4}$	0,04	0,015	$2,2.10^{-7}$
	tg+ → tt	39,4	0,1		0,46	-	22,9	0,12	0,054	0	2,7	$5,3.10^{-6}$
4	tt → tt*	45,1	2,5		0,015	0,75	0,75	1	0,015	0,75	0,75	$4,5.10^{-5}$

Tableau III-6 - Changements de conformation du dérivé o-chloré

$\overline{\lvert\Delta\Phi_1\rvert}_i = p_{i\to j} \lvert\Delta\Phi_1\rvert_i$ $\qquad$ $\overline{\lvert\Delta\Phi_2\rvert}_i = p_{i\to j} \lvert\Delta\Phi_2\rvert_i$

N° de la conformation	RACEMIQUE	E_i kcal/mole	ΔE_{i_j}	ΔE_{i_j}	$p_{i\to j}$	$\lvert\overline{\Delta\Phi_{1_i}}\rvert$ (°)	$\lvert\overline{\Delta\Phi_{2_i}}\rvert$ (°)	p_i	$P_{i\to j} = p_i p_{i\to j}$	$p_i\lvert\overline{\Delta\Phi_{1_i}}\rvert$	$p_i\lvert\overline{\Delta\Phi_{2_i}}\rvert$	$P'_i = P_i\, e^{-6/RT}$
1	g-t → tt	38,4	1,6		0,064	5,8	0,6	$2,5.10^{-3}$	$1,6.10^{-4}$	0,014	0,0016	$1,1.10^{-7}$
	g-g-			2,9	0,007	0,07	0,7		$1,8.10^{-5}$	0,00018	0,0016	
	tt → tg-	34,8	5,2		$1,7.10^{-4}$	-	-	0,993	$1,7.10^{-4}$	0,0017	0,015	$4,5.10^{-5}$
	g-t			5,2	$1,7.10^{-4}$	-	-		$1,7.10^{-4}$	0,015	0,0017	
	g-g- → tg-	38,1	3,2		5.10^{-3}	0,4	0,05	0,004	2.10^{-5}	0,002	2.10^{-4}	$1,8.10^{-7}$
	g-t			3,2	5.10^{-3}	0,05	0,4		2.10^{-5}	2.10^{-4}	0,002	
3	g-t → tt	46,2	1,7		0,056	3,9	-	0,65	0,036	2,53	0	3.10^{-5}
	g-g-			4,8	3.10^{-4}	-	-		2.10^{-4}	0,002	0,020	
	tt → g-t	46,9	1,0		0,159	11,1	-	0,20	0,032	2,25	0	9.10^{-6}
	tg-			4,3	$6,5.10^{-4}$	-	-		$1,3.10^{-4}$	0,010	0,0013	
	g-g- → g-t	47,1	2,5		0,015	0,15	1,5	0,14	0,0022	0,022	0,22	6.10^{-6}
	tg-			3,9	0,0015	0,015	0,10		0,0002	0,002	0,014	
4	g-t → tt	57,0	2,3		0,020	1,2	-	0,23	0,0046	0,27	0	10^{-5}
	g-g-			1,5	0,074	-	5,2		0,017	0	1,2	
	tt → tg-	58,7	0,6		0,212	-	12,7	0,014	0,0029	0	0,17	$6,2.10^{-7}$
	g-t			0,6	0,212	12,7	-		0,0029	0,17	0	
	g-g- → tg-	56,3	2,2		0,024	1,7	-	0,75	0,018	1,28	0	$3,4.10^{-5}$
	g-t			2,2	0,024	-	1,7		0,018	0	1,28	
	MESO											
1	tt → tt*	36,6	0,3		0,36	10,9	10,9	0,42	0,15	4,56	4,56	$1,9.10^{-5}$
	g-t			1,7	0,035	2,5	-		0,014	1,03	0	
	g-t → tt	36,4	1,9		0,040	2,8	-	0,58	0,023	1,63	0	$2,6.10^{-5}$
2	tt → tg+	45,7	0,3		0,378	3,8	11,3	0,53	0,20	2,01	6,04	$2,4.10^{-5}$
	g-t			5,3	9.10^{-5}	-	-		$4,8.10^{-5}$	0,004	9.10^{-4}	
	g-t → tt	47,9	2,8		0,009	0,8	0,2	0,013	$1,3.10^{-4}$	0,011	0,002	$6,2.10^{-7}$
	tg+ → tt	45,8	0,6		0,269	2,7	8,0	0,45	0,12	1,2	3,65	$2,0.10^{-5}$
4	tt → tt*	56,5	2,2		0,025	1,2	1,2	1	0,025	1,2	1,2	$4,5.10^{-5}$

Tableau III-7 - Changements de conformation du dérivé o-Méthylé

$$\lvert\overline{\Delta\Phi_{1_i}}\rvert = p_{i\to j}\ \lvert\Delta\Phi_{1_i}\rvert \qquad \lvert\overline{\Delta\Phi_{2_i}}\rvert = p_{i\to j}\ \lvert\Delta\Phi_{2_i}\rvert$$

	Diphénylpentane					O - Br				
N° de la conformation	RACEMIQUE	$\lvert\Delta\Phi_{i_{max}}\rvert$ (°)	ΔE_{ij} kcal/mole	$p_i\lvert\Delta\Phi_{i_{max}}\rvert$	$P_{i\to j}$		$\lvert\Delta\Phi_{i_{max}}\rvert$ (°)	$\Delta\Phi_{ij}$ kcal/mole	$p_i\lvert\Delta\Phi_{i_{max}}\rvert$	$P_{i\to j}$
1	tt → tg⁻ (1) ←	90	4,8 1,3	0,03 0,026	0,0003 0,0003	tt → tg⁻ (1) ←	100	6,7 0,8	$1,4.10^{-3}$ 10^{-3}	$1,4.10^{-5}$ 10^{-5}
3						tt → g-t ←	90	2,1 0,4	2,4 1,7	0,027 0,018
4						tt → tg⁻ (1) ←	80	0,9 1,3	1,8 1,7	0,023 0,021
						g-g→tg⁻ (1) ←	60	0,9 0,5	5,2 4,9	0,087 0,08
	MESO									
1	tt → g-t (2) ←	80	4,3 2,1	0,06 0,07	0,0008 0,0008	tt → tt* ←	30	0,4 0,4	8,1 8,1	0,27 0,27
2						tt → g-t ←	90	4,1 1,2	0,1 0,085	0,001 0,0009
4						tt → tt* ←	50	1,5 1,5	3,8	0,076

	O - Cl					O - Me				
N° de la conformation	RACEMIQUE	$\lvert\Delta\Phi_{i_{max}}\rvert$ (°)	ΔE_{ij} kcal/mole	$p_i\lvert\Delta\Phi_{i_{max}}\rvert$	$P_{i\to j}$		$\lvert\Delta\Phi_{i_{max}}\rvert$ (°)	ΔE_{ij} kcal/mole	$p_i\lvert\Delta\Phi_{i_{max}}\rvert$	$P_{i\to j}$
1	tt → tg⁻ (1) ←	100	5,5 1,2	0,010 0,009	10^{-4} 9.10^{-5}	tt → g-t (1) ←	90	5,2 1,6	0,015 0,014	$1,7.10^{-4}$ $1,6.10^{-4}$
3	tt → g-t ←	90	2,1 1,3	2,0 1,85	0,022 0,020	tt → g-t ←	70	1,0 1,7	2,3 2,5	0,032 0,036
4	g-g- → tg⁻ (1) ←	80	1,9 0,1	2,9 1,6	0,036 0,020	g-t (1) → g-g- ←	70	1,5 2,2	1,2 1,3	0,017 0,018
	MESO									
1	tt → tt* ←	30	0,3 0,3	7,7 7,7	0,26 0,26	tt → tt* ←	30	0,3 0,3	4,5 4,5	0,15 0,15
2	tt → tg⁺ ←	50	1,3 0,1	4,5 2,7	0,09 0,054	tt → tg⁺ ←	30	0,3 0,6	6,0 3,6	0,20 0,12
4	tt → tt* ←	50	2,5 2,5	0,75 0,75	0,015 0,015	tt → tt* ←	50	2,2 2,2	1,2 1,2	0,025 0,025

(1) ou g-t

(2) ou tg+

Tableau III.8. - Changements de conformation s'accompagnant d'une variation angulaire pondérée maximale.

N° de la conformation		Diphényl-2,4 pentane					O - Br					O - Cl					O - Me				
		p_i	$\Delta\Psi_{(°)^1_i}$	$\Delta\Psi_{(°)^2_i}$	$P'_i\lvert\Delta\Psi_{1_i}\rvert$	$P'_i\lvert\Delta\Psi_{2_i}\rvert$	p_i	$\Delta\Psi_{(°)^1_i}$	$\Delta\Psi_{(°)^2_i}$	$P'_i\lvert\Delta\Psi_{1_i}\rvert$	$P'_i\lvert\Delta\Psi_{2_i}\rvert$	p_i	$\Delta\Psi^o_{(°)^1_i}$	$\Delta\Psi^o_{(°)^2_i}$	$P'_i\lvert\Delta\Psi_{1_i}\rvert$	$P'_i\lvert\Delta\Psi_{2_i}\rvert$	p_i	$\Delta\Psi^o_{(°)^1_i}$	$\Delta\Psi_{(°)^2_i}$	$P'_i\lvert\Delta\Psi_{1_i}\rvert$	$P'_i\lvert\Delta\Psi_{2_i}\rvert$
1	tt	0,994	-30	-30	0,0013	0,0015	1	-25	-25	0,0011	0,0011	0,998	-25	-25	0,0011	0,0011	0,993	*	*	*	*
			+40	+40	0,0018	0,0018		+30	+30	0,0013	0,0013		+30	+30	0,0013	0,0013		+25	+25	0,0011	0,0011
	g-t	0,003	-50	-35	7.10^{-6}	$4,5.10^{-6}$	5.10^{-5}	-55	-20	10^{-7}	4.10^{-8}	8.10^{-4}	-65	-25	2.10^{-6}	9.10^{-7}	3.10^{-3}	-65	-25	7.10^{-6}	3.10^{-6}
			+50	+20	7.10^{-6}	$2,7.10^{-6}$		+45	*	9.10^{-8}	*		+35	*	10^{-6}			+35	*	4.10^{-6}	*
	g-g-	0,003	-55	-55	$7,3.10^{-6}$	$7,3.10^{-6}$	2.10^{-5}	-55	-55	6.10^{-8}	6.10^{-8}	9.10^{-4}	-65	-65	3.10^{-6}	3.10^{-6}	0,004	-65	-65	10^{-5}	10^{-5}
			+55	+55	$7,3.10^{-6}$	$7,3.10^{-6}$		+45	+45	5.10^{-8}	5.10^{-8}		+40	+40	2.10^{-6}	2.10^{-6}		+35	+35	6.10^{-6}	6.10^{-6}
3	tt											0,761	*	*	*	*					
													*	+25	*	$8,6.10^{-4}$					
	g-t											0,200	*	-20	*	2.10^{-4}					
													+20	+45	2.10^{-4}	4.10^{-4}					
	g-g-											0,038	-65	*	1.10^{-4}	*					
													+40	+20	7.10^{-5}	4.10^{-5}					
4	tt						0,148	*	*	*	*	0,0238	*	*	*	*	0,0137	*	*	*	*
								*	*	*	*		*	*	*	*		*	*	*	*
	g-t						0,289	*	*	*	*						0,234	*	*	*	*
								+20	*	3.10^{-4}	*							*	*	*	*
	g-g-						0,562	*	*	*	*	0,930	*	*	*	*	0,752	*	*	*	*
								*	*	*	*		+20	+20	8.10^{-4}	8.10^{-4}		*	*	*	*

$$P'_i = p_i\, e^{-6/RT}$$

. Le signe * signifie que le $\Delta\Psi_{1_i}$ (ou $\Delta\Psi_{2_i}$) est inférieur ou égal à 20°

Tableau III-9. - Possibilités d'oscillations propres des cycles des isomères RACEMIQUE dans la limite de 6 kcal/cycle.

N° de la conformation		Diphényl 2,4 pentane					O - Br					O - Cl					O - Me				
		p_i	$\Delta\Psi_{(°)^1_i}$	$\Delta\Psi_{(°)^2_i}$	$P'_i\lvert\Delta\Psi_{1_i}\rvert$	$P'_i\lvert\Delta\Psi_{2_i}\rvert$	p_i	$\Delta\Psi_{(°)^1_i}$	$\Delta\Psi_{(°)^2_i}$	$P'_i\lvert\Delta\Psi_{1_i}\rvert$	$P'_i\lvert\Delta\Psi_{2_i}\rvert$	p_i	$\Delta\Psi_{(°)^1_i}$	$\Delta\Psi_{(°)^2_i}$	$P'_i\lvert\Delta\Psi_{1_i}\rvert$	$P'_i\lvert\Delta\Psi_{2_i}\rvert$	p_i	$\Delta\Psi_{(°)^1_i}$	$\Delta\Psi_{(°)^2_i}$	$P'_i\lvert\Delta\Psi_{1_i}\rvert$	$P'_i\lvert\Delta\Psi_{2_i}\rvert$
1	tt	0,971	+ 30 - 25	- 25 + 30	0,0013 0,0011	0,0011 0,0013	0,817	- 25 *	* + 25	9.10^{-4} *	* 9.10^{-4}	0,697	- 25 *	- 25 + 25	8.10^{-4} *	8.10^{-4} 8.10^{-4}	0,417	* + 20	* *	* $3,7.10^{-4}$	* *
	g-t	0,029	- 45 + 80	- 55 + 35	6.10^{-5} 10^{-4}	7.10^{-5} 5.10^{-5}	0,182	- 45 + 55	- 45 + 20	4.10^{-4} $4,5.10^{-4}$	4.10^{-4} $1,6.10^{-4}$	0,302	- 55 + 45	- 50 + 20	$7,5.10^{-4}$ 6.10^{-4}	$6,8.10^{-4}$ $2,7.10^{-4}$	0,582	- 55 + 35	- 40 + 20	$0,001_4$ 9.10^{-4}	$0,001_{-4}$ 5.10^{-4}
2	g-t						0,008	- 30 + 55	* *	10^{-5} 2.10^{-5}	* *	0,005	- 30 *	* *	7.10^{-6} *	* *	0,0136	- 55 + 35	* *	3.10^{-5} 2.10^{-5}	* *
3	tt											0,876	* *	* + 20	* *	* 8.10^{-4}					
	g-t											0,118	* + 20	- 55 + 25	* 10^{-4}	3.10^{-4} $1,3.10^{-4}$					
4	tt						1	* *	* *	* *	* *	1	* *	* *	* *	* *	1	* *	* *	* *	* *

Tableau III.10. - Possibilités d'oscillations propres des cycles des isomères MESO dans la limite de 6 kcal/cyle.

$$P'_i = p_i \, e^{-6/RT}$$

Le signe * signifie que le $\Delta\Psi_{1_i}$ (ou $\Delta\Psi_{2_i}$) est inférieur ou égal à 20°

Deuxième partie

ETUDE PAR RELAXATION MAGNETIQUE NUCLEAIRE

DE POLYMERES EN SOLUTION

CHAPITRE IV -

PHENOMENES DE LA RELAXATION MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Un noyau de spin I, soumis à un champ magnétique constant $\vec{H}_o$, possède 2 I + 1 niveaux d'énergie également espacés de :

$$\Delta E = \mu \frac{H_o}{I} \qquad (IV, 1)$$

μ est le moment magnétique nucléaire donné par :

$$\mu = \gamma \frac{hI}{2\pi}$$

γ le rapport gyromagnétique, et h la constante de PLANCK.

La fréquence υ_o de la radiation susceptible d'induire une transition entre deux niveaux adjacents s'écrit :

$$\upsilon_o = \frac{\Delta E}{h} = \gamma \frac{H_o}{2\pi}$$

A l'équilibre, les spins sont répartis dans les niveaux d'énergie suivant une distribution de BOLTZMANN. Si cet équilibre est perturbé, le mouvement de l'aimantation macroscopique du système de spins peut être décrit à l'aide des équations phénoménologiques proposées par F. BLOCH [48]

I. - LES EQUATIONS PHENOMENOLOGIQUES DE BLOCH

Supposons que le champ magnétique $\vec{H}$ soit la somme d'un champ continu $\vec{H}_o$ et d'un champ de radiofréquence $\vec{H}_1$ beaucoup plus petit, et appelons M_x, M_y, M_z, les composantes de l'aimantation $\vec{M}$ dans un référentiel S lié au laboratoire $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$ d'axe Oz parallèle à $\vec{H}_o$. L'équation générale de BLOCH apparaît alors comme la somme de deux termes :

- Le premier exprime le mouvement des spins libres :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \Lambda \vec{H} \qquad (IV.2)$$

- Les suivants traduisent par une cinétique du premier ordre le retour de l'aimantation vers sa valeur à l'équilibre $\vec{M}_o$ sous l'effet de l'agitation thermique et des interactions entre noyaux voisins :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \Lambda \vec{H} - \frac{M_x \vec{i} + M_y \vec{j}}{T_2} - \frac{M_z - M_o}{T_1} \vec{k} \qquad (IV.3)$$

T_1 s'appelle le temps de relaxation longitudinal, T_2 le temps de relaxation transversal. Il faut remarquer que les retours à l'équilibre des composantes longitudinale M_z et transversales M_x et M_y de l'aimantation sont effectivement reliés à des processus physiques distincts : tout changement de la composante longitudinale s'accompagne d'une modification simultanée de l'énergie $W = - M_z H_o$ du système de spins dans le champ continu $\vec{H}_o$: l'énergie élémentaire $\mu H_o / I$ libérée par le passage d'un spin du niveau d'énergie où il se trouve au niveau adjacent plus stable est cédée au réservoir de chaleur ou "réseau" comprenant tous les autres degrés de liberté du système. T_1 est donc aussi le temps nécessaire pour qu'un spin se mette en équilibre avec son environnement, d'où son nom de temps de relaxation spin-réseau. Au contraire, une variation des composantes transversales de l'aimantation ne modifie pas W et peut correspondre à de rapides transferts d'énergie d'un spin à l'autre, ce qui justifie le terme de "temps de relaxation spin-spin" également porté par T_2.

II. - LE MOUVEMENT DES SPINS LIBRES

Reprenons le premier terme (IV.2) figurant dans les équations de BLOCH. En l'absence de phénomènes de relaxation, l'aimantation $\vec{M}$ d'un système de spins soumis à un champ magnétique $\vec{H}_o$ est animée d'une précession de LARMOR, de vitesse angulaire $\vec{\omega}_o = - \gamma \vec{H}_o$, autour de $\vec{H}_o$. (figure **IV, 1a**).

Si l'on superpose au champ constant $\vec{H}_o$, le champ $\vec{H}_1$ qui lui est perpendiculaire et tourne à la vitesse angulaire ω autour de $\vec{H}_o$, on définit, dans un repère mobile S' $(\vec{i}', \vec{j}', \vec{k})$, d'axe $\vec{i}'$ porté par $\vec{H}_1$, un champ efficace $\vec{H}_e$ statique dans ce référentiel (figure **IV, 1b**).

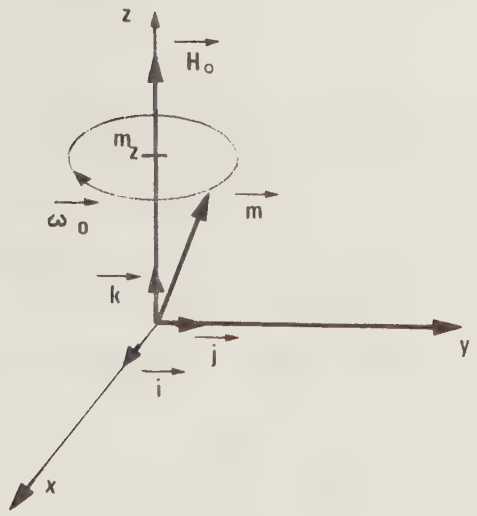


Figure IV.1.a. - Mouvement de l'aimantation $\vec{M}$ dans le repère $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$ du laboratoire sous l'action du champ magnétique $\vec{H}_o$

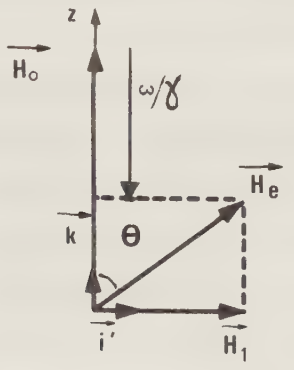


Figure IV.1.b. - Définition du champ efficace dans le repère tournant $(\vec{i}', \vec{j}', \vec{k})$

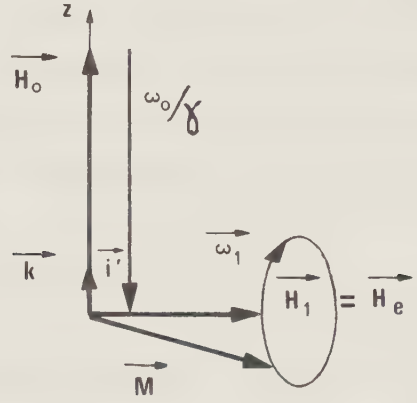


Figure IV.1.c. - Mouvement de l'aimantation à la résonance dans le repère tournant $(\vec{i}', \vec{j}', \vec{k})$.

$$\vec{H}_e = H_1 \vec{i}' + (H_o + \frac{\omega}{\gamma}) \vec{k} \qquad (IV.4)$$

L'amplitude de $\vec{H}_e$ est :

$$H_e = [(H_o + \frac{\omega}{\gamma})^2 + H_1^2]^{1/2} \qquad (IV.5)$$

L'angle Θ , compris entre 0 et π, fait par $\vec{H}_e$ avec le champ $\vec{H}_o$ est donné par :

$$tg\ \Theta = \frac{H_1}{H_o + \frac{\omega}{\gamma}} = \frac{\omega_1}{\omega_o - \omega} \qquad (IV.6)$$

en posant $\omega_1 = - \gamma H_1$.

Dans ces conditions, la résolution de l'équation IV.2 montre que le mouvement de l'aimantation, dans le référentiel S' , est une précession de LARMOR autour du champ efficace $\vec{H}_e$, de vitesse angulaire $a = - \gamma H_e$. Dans le repère fixe, le mouvement de l'aimantation s'obtient en composant cette précession avec la rotation du champ $\vec{H}_e$ autour de $\vec{H}_o$.

Dans les applications usuelles de la R.M.N. (R.M.N. par impulsions ou champs magnétiques microscopiques intervenant dans les phénomènes de relaxation), l'amplitude du champ $\vec{H}_1$ est faible par rapport à celle du champ principal $\vec{H}_o$. La relation IV.6 montre qu'un tel champ tournant $\vec{H}_1$ ne peut par conséquent produire une réorientation appréciable d'un moment magnétique que si sa vitesse angulaire ω est voisine de la pulsation de LARMOR ω_o. Lorsque l'égalité de ω et de ω_o est réalisée à la résonance, le champ efficace $\vec{H}_e$ est confondu avec $\vec{H}_1$. La vitesse angulaire a s'écrit : $a = - \gamma H_1$, et la précession elle-même s'effectue dans le repère mobile autour de $\vec{H}_1$ (figure IV.1c).

La R.M.N. par impulsions repose sur ce résultat: établissons brusquement le champ $\vec{H}_1$ et annulons-le après un temps t tel que : $at = 90°$. Nous avons réalisé une "impulsion" de radiofréquence de + 90°. Dans le repère tournant, l'aimantation a effectué une rotation de + 90° autour du champ $\vec{H}_1$. Elle se trouve maintenant portée par l'axe $\vec{j}'$ de ce repère. De même une impulsion de 180° provoque le retournement de l'aimantation.

III. - ASPECTS MICROSCOPIQUES DES PHENOMENES DE RELAXATION

L'agitation thermique des spins nucléaires s'accompagne de la création de champs magnétiques élémentaires fluctuants $\vec{h}$. Le spectre de Fourier de ces

vecteurs qui dépendent du temps peut contenir, avec une intensité non nulle, la fréquence ω_o correspondant à la transition entre deux niveaux d'énergie adjacents du système de spins nucléaires. De tels champs locaux sont alors susceptibles de produire, d'une façon analogue à celle du champ $\vec{H}_1$, la réorientation d'un moment magnétique $\vec{m}$ voisin, et de participer ainsi à la relaxation.

Evaluons, dans le repère tournant, le couple créé sur le moment magnétique $\vec{m}$ par le champ magnétique $\vec{h}$:

$$(\vec{h}\Lambda\vec{m})_{(i',\ j',\ k)} = \vec{i}'(h_y m_z - h_z m_y) + \vec{j}'(h_z m_x - h_x m_z) + \vec{k}(h_x m_y - h_y m_x)$$

$$(\vec{h}\Lambda\vec{m})_{(\vec{i}',\ \vec{j}',\ \vec{k})} = h_x(\vec{j}'m_z + \vec{k}m_y) + h_y(\vec{i}'m_z - \vec{k}m_x) + h_z(\vec{j}'m_x - \vec{i}'m_y) \qquad (IV.7)$$

Les champs magnétiques h_x et h_y agissent sur m_x, m_y et m_z. Ils peuvent donc provoquer une relaxation longitudinale (m_z) et une relaxation transversale (m_x et m_y). Au contraire un champ h_z ne se couple qu'à m_x et m_y, et ne peut donc causer qu'une relaxation transversale . Par analogie avec l'action du champ $\vec{H}_1$, l'échange d'énergie dont s'accompagne la relaxation T_1 se fera par l'intermédiaire de la composante de FOURIER à la fréquence ω_o des champs locaux fluctuants h_x et h_y. h_z étant sans action sur m_z, seuls ces processus à haute fréquence affectent le temps de relaxation T_1. T_2, par contre, est sensible aux interactions de haute et basse fréquences. Ce sont ces processus de fréquence faible (échange chimique, diffusion....) qui font que T_2 est souvent beaucoup plus court que T_1.

Ce modèle élémentaire d'un champ local peut être généralisé de façon plus correcte en considérant un système de deux spins ou davantage et l'interaction de ces spins entre eux, qui dépend du temps, comme un mécanisme qui induit des transitions entre les niveaux d'énergie de ce système.

De tels mécanismes de relaxation peuvent être réalisés par les interactions physiques suivantes :

- l'interaction dipôle-dipôle magnétique
- l'interaction quadrupolaire électrique
- le couplage spin-rotation
- l'anisotropie de déplacement chimique
- les interactions scalaires

Par la suite, notre étude se limitera à la relaxation dipôle-dipôle. Dans les différentes mesures que nous avons effectuées, ce mécanisme jouait en effet un rôle prépondérant.

IV. - EXPRESSION MATHEMATIQUE DES TEMPS DE RELAXATION

L'ensemble des observations précédentes montre clairement que les valeurs des temps de relaxation T_1 et T_2 dépendent :

- de la nature des champs magnétiques microscopiques $\vec{h}$ qui déterminent le mode de relaxation
- du mouvement aléatoire des spins .

La description de ce mouvement aléatoire s'effectue à l'aide d'un formalisme dont nous allons rappeler le principe.

IV.1. - Fonction d'auto-corrélation - Densité spectrale

On nomme fonction d'auto-corrélation de la fonction aléatoire f(y) relative aux instants t_1 et t_2 l'expression $G(t_1, t_2)$ définie par :

$$G(t_1, t_2) = \iint p(y_1, t_1; y_2, t_2) f(y_1) f^*(y_2) dy_1 dy_2 \qquad (IV.8)$$

où $p(y_1, t_1; y_2, t_2)$ est la probabilité pour que y prenne la valeur y_1 à l'instant t_1 et y_2 à l'instant t_2. $f^*(y_2)$ représente la fonction complexe conjuguée associée à $f(y_2)$.

Par la suite, en R.M.N., nous ne considèrerons que des fonctions aléatoires f(y) stationnaires. Le temps n'intervient plus que par l'intermédiaire de $\tau = t_2 - t_1$, et la fonction d'auto-corrélation se réduit à :

$$G(\tau) = \iint p(y_1, y_2, \tau)\, f(y_1) f^*(y_2) dy_1 dy_2 \qquad (IV.9)$$

La densité spectrale $J(\omega)$ est la transformée de FOURIER de la fonction d'auto-corrélation $G(\tau)$:

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(\tau) e^{-i\omega\tau} \, d\tau \qquad (IV.10)$$

Elle représente le spectre en fréquence des mouvements décrits par la fonction d'auto-corrélation $G(\tau)$.

On définit un temps de corrélation τ_c de façon assez imprécise par la condition que $G(\tau)$ est très petit pour $|\tau| \gg \tau_c$. Le temps de corrélation τ_c caractérise l'échelle de temps des mouvements moléculaires.

IV.2. - Equation d'évolution de la matrice densité

La matrice densité ρ constitue la description quantique la plus générale d'un système physique. Son équation d'évolution en fonction du temps t s'écrit [49] :

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{i}{\hbar}\,[H\ ,\ \rho] \qquad \text{(IV.11)}$$

dans laquelle H représente l'hamiltonien du système, et $[H\ ,\ \rho]$ le commutateur des deux opérateurs H et ρ.

Dans le cas d'un système de spins S placés dans un champ stationnaire $\vec{H}_o$ et soumis à un mécanisme de relaxation, l'hamiltonien peut se décomposer en :

$$H = H_o + H_1(t) \qquad \text{(IV.12)}$$

H_o est l'hamiltonien ZEEMAN, $H_1(t)$ un opérateur aléatoire stationnaire qui décrit l'interaction responsable de la relaxation.

L'utilisation de la "représentation interaction" définie par :

$$\rho^\star = e^{i H_o t}\ \rho\ e^{-i H_o t}\ ; \qquad H_1^\star(t) = e^{i H_o t}\ H_1(t)\ e^{-i H_o t};$$

permet de s'affranchir de la partie constante de l'hamiltonien et de résoudre le problème dans le référentiel tournant.

Si, en outre, on développe $\rho^\star$ sous la forme :

$$\rho^\star = \rho^\star(o) + \rho_1^\star(t) + \varepsilon(\rho^\star) \qquad \text{(IV.13)}$$

on obtient, en intégrant l'équation (IV.11) par approximations successives jusqu'au second ordre, la relation (IV.14) :

$$\frac{d\rho^\star}{dt} = -\,i\,[\ H_1^\star(t),\ \rho^\star(o)] \ - \int_o^t d\tau\,[\ H_1^\star(t),[\ H_1^\star(t-\tau),\ \rho^\star(o)]] \qquad \text{(IV.14)}$$

Comme $H_1(t)$ est un opérateur aléatoire, il en est de même de $\rho^\star$, et pour un ensemble statistique de système S, on observe un comportement décrit par un opérateur densité moyen $\overline{\rho^\star}$ obéissant à l'équation obtenue en prenant la moyenne de l'équation (IV.14) sur l'ensemble des opérateurs aléatoires H_1.

Les hypothèses suivantes sont nécessaires à la poursuite du calcul :

(a) on peut négliger la corrélation entre $H_1^{\star}(t)$ et $\rho^{\star}(o)$ lorsqu'on prend la moyenne de (IV.14) et prendre la moyenne de ces deux opérateurs séparément.

(b) on peut alors remplacer $\rho^{\star}(o)$ par $\rho^{\star}(t)$ dans le second membre de (IV.14).

(c) on peut étendre la limite supérieure de l'intégrale (IV.14) à + l'infini.

(d) on peut négliger dans le second membre de (IV.14) tous les termes d'ordre supérieur qui n'ont pas été écrits.

Après ces simplifications, (IV.14) devient :

$$\frac{d\vec{\rho}^{\star}}{dt} = - \int_o^{\infty} d\tau \; \overline{[H_1^{\star}(t), [H_1^{\star}(t-\tau), \vec{\rho}^{\star}(t)]]} \qquad (IV.15)$$

On peut montrer que (IV.15) est valable si le produit $[\,|H_1|^2 \tau_c^{\,2}]^{1/2}$ est très petit. Cette restriction, imposée par les quatre hypothèses précédentes, implique que le temps de corrélation τ_c et la constante $|H_1^{\,2}|\tau_c$, qui donne la vitesse relative de l'évolution de $\rho^{\star}$, restent tous deux très faibles.

La relation (IV.15) est l'équation de base de tous les calculs de temps de relaxation. $\vec{\rho}^{\star}$ ne dépendrait pas du temps en l'absence de l'hamiltonien H_1, et comme celui-ci est une petite perturbation, $\vec{\rho}^{\star}$ varie lentement avec le temps. L'effet des termes non séculaires dont la variation dans le temps est rapide doit donc être négligeable par rapport à celui des termes séculaires constants.

IV.3. - Forme opérationnelle de l'équation pilote

Supposons que l'Hamiltonien aléatoire $H_1(t)$ puisse s'écrire :

$$H_1(t) = \sum_q F^{(q)}(t)\, A^{(q)} \qquad (IV.16)$$

où $F^{(q)}$ représente une fonction aléatoire du temps et $A^{(q)}$ un opérateur indépendant du temps.

Les opérateurs $A^{(q)}$ traduisent les couplages entre les spins nucléaires. Les coordonnées d'espace, et par suite le mouvement aléatoire des spins, sont inclus dans $F^{(q)}$. Les fonctions $F^{(q)}$ décrivent le réseau, les opérateurs $A^{(q)}$ sont les opérateurs de spin.

Dans ces conditions, en négligeant les termes non séculaires, on peut montrer que la relation (IV.15) s'écrit, avec une approximation convenable dans le cas de la R.M.N., sous la forme opérationnelle suivante :

$$\frac{\overrightarrow{d\rho^{\star}}}{dt} = -\frac{1}{2}\sum_{q,p} J_q(\omega_p^{(q)})[A_p^{(-q)}, [A_p^{(q)}, \vec{\rho}^{\star}]] \qquad (IV.17)$$

où $A^{(-q)}$ est l'opérateur adjoint de $A^{(q)}$, $J_q(\omega)$ la densité spectrale associée à $F^{(q)}$ et $\omega_p^{(q)}$ défini par la relation :

$$e^{i H_o t} A^{(q)} e^{-i H_o t} = \sum_p A_p^{(q)} e^{i\omega_p^{(q)} t} \qquad (IV.18)$$

IV.4. - Equation différentielle macroscopique

Etant donné un opérateur Q agissant sur les variables d'un système S, la quantité observée dans une expérience effectuée sur un échantillon macroscopique contenant un ensemble de systèmes S est :

$$q(t) = \langle Q \rangle = \text{trace}\{\rho(t)Q\} \qquad (IV.19)$$

En R.M.N. la grandeur mesurée q est l'aimantation $\vec{M}$. L'opérateur Q correspondant est l'opérateur de spin. Afin d'étudier la variation lente de cet opérateur due au couplage du système S avec le réseau et non celle relative à l'hamiltonien principal H_o, il est plus intéressant de calculer :

$$\vec{M}(t) = \langle Q \rangle^{\star} = \text{trace}\{\rho^{\star}(t)Q\} \qquad (IV.20)$$

En multipliant par Q les deux membres de l'équation (IV.15) et en en prenant la trace, il vient :

$$\frac{\overrightarrow{dM^{\star}}}{dt} = -\{a^{\star} - a^{o}\} \qquad (IV.21)$$

avec $a^{\star} = \langle A \rangle^{\star} = \text{trace}\{A\rho^{\star}\}$

$a_o = \text{trace}\{A\rho_o^{\star}\}$

$$A = \int_o^{\infty} d\tau \overline{[H_1^{\star}(t-\tau), [H_1^{\star}(t), Q]]}$$

Avec la relation simplifiée (IV.17), A devient :

$$A = \frac{1}{2}\sum_{q,p} J_q(\omega_p^{(q)})[A_p^{(q)}, [A_p^{(-q)}, Q]] \qquad (IV.22)$$

Les valeurs des temps de relaxation T_1 et T_2 se déduisent du rapprochement de l'expression (IV.22) avec les équations phénoménologiques de BLOCH. Nous allons donner leurs expressions dans les hypothèses de mécanismes de relaxation et de mouvements des spins qui ont fait l'objet de notre étude.

IV.5. - Relaxation par interaction dipolaire

L'interaction dipôle-dipôle entre deux spins I et S s'écrit :

$$\hbar H_1 = \gamma^2 \hbar^2 \left[\frac{\vec{I} \cdot \vec{S}}{r^3} - \frac{3}{r^5} (\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{S} \cdot \vec{r})\right] \qquad \text{(IV.23)}$$

H_1 peut se mettre sous la forme opérationnelle précédente avec :

$$F^{(0)} = \frac{1 - 3\cos^2\theta}{r^3} \qquad A^{(0)} = -\frac{3}{2}\gamma_I\gamma_S\hbar\left[-\frac{2}{3} I_z S_z + \frac{1}{6}(I_+S_- + I_-S_+)\right]$$

$$F^{(1)} = \frac{\sin\theta\cos\theta\, e^{-i\varphi}}{r^3} \qquad A^{(1)} = -\frac{3}{2}\gamma_I\gamma_S\hbar[I_z S_+ + I_+ S_z]$$

$$F^{(2)} = \frac{\sin^2\theta\, e^{-2i\varphi}}{r^3} \qquad A^{(2)} = -\frac{3}{4}\gamma_I\gamma_S\hbar\, I_+ S_+$$

où $I_{\pm}$ désigne les opérateurs $I_x \pm i I_y$, et r, θ, φ les coordonnées sphériques usuelles.

Dans le cas de la R.M.N. du proton, les spins I et S sont identiques : $\gamma_I = \gamma_S = \gamma_H$, et l'application de la formule (IV.22) conduit aux expressions de T_1 et de T_2 suivantes :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2}\gamma_H^4\hbar^2 I(I+1)[J_1(\omega) + J_2(2\omega)] \qquad \text{(IV.25)}$$

$$\frac{1}{T_2} = \gamma_H^4\hbar^2 I(I+1)\left[\frac{3}{8} J_2(2\omega) + \frac{15}{4} J_1(\omega) + \frac{3}{8} J_o(0)\right] \qquad \text{(IV.26)}$$

où ω est la fréquence d'observation.

Ce résultat se généralise immédiatement au cas où chaque spin i est en interaction avec plusieurs spins j identiques, distants de r_{ij} à condition qu'il n'existe pas de corrélation entre les mouvements de ces spins.

La R.M.N. du Carbone 13 constitue, elle aussi, un exemple particulier. La relaxation dipolaire magnétique de ce noyau s'effectue entre les spins différents ^1H et ^{13}C, mais les populations des niveaux d'énergie du proton sont égalisées par une irradiation de radiofréquence intense.

L'application de l'équation générale (IV.17) à ces conditions expérimentales a été réalisée par DODDRELL et ALLERHAND [50] :

Dans le cas d'un système de deux spins différents I et S, de pulsations de Larmor ω_C et ω_H dans le champ $\vec{H}_o$, le traitement mathématique précédent conduit aux équations couplées suivantes :

$$\frac{d\langle I_z\rangle}{dt} = -\frac{1}{T_1^{II}}(\langle I_z\rangle - I_o) - \frac{1}{T_1^{IS}}(\langle S_z\rangle - S_o)$$

$$\frac{d\langle S_z\rangle}{dt} = -\frac{1}{T_1^{SI}}(\langle I_z\rangle - I_o) - \frac{1}{T_1^{SS}}(\langle S_z\rangle - S_o) \qquad \text{(IV.27)}$$

avec :

$$\frac{1}{T_1^{II}} = \gamma_C^2\gamma_H^2\hbar^2 S(S+1)\left[\frac{1}{12}J_o(\omega_H - \omega_C) + \frac{3}{2}J_1(\omega_C) + \frac{3}{4}J_2(\omega_H + \omega_C)\right] \qquad \text{(IV.28)}$$

$$\frac{1}{T_1^{IS}} = \gamma_C^2\gamma_H^2\hbar^2 I(I+1)\left[-\frac{1}{12}J_o(\omega_H - \omega_C) + \frac{3}{4}J_2(\omega_H + \omega_C)\right] \qquad \text{(IV.29)}$$

et des équations analogues pour T_1^{SS} et T_1^{SI} en échangeant les indices I et S. Il faut remarquer que les polarisations des spins I et S sont couplées de telle sorte qu'un champ de radiofréquence à une fréquence ω_H agissant sur $\langle S_z\rangle$ affectera également $\langle I_z\rangle$. Nous discuterons plus loin de cette propriété qui est à l'origine de l'effet OVERHAUSER.

L'égalisation par irradiation des niveaux d'énergie du proton se traduit par :

$$\langle S_z\rangle = 0$$

L'évolution de $\langle I_z\rangle$ en fonction du temps devient alors :

$$\frac{d\langle I_z\rangle}{dt} = -\frac{1}{T_1^{II}}[\langle I_z\rangle - I_o] + \frac{1}{T_1^{IS}}.S_o$$

$$= -\frac{1}{T_1^{II}}\left[\langle I_z\rangle - I_o\left(1 + \frac{T_1^{II}}{T_1^{IS}}\frac{\gamma_H}{\gamma_C}\right)\right] \qquad \text{(IV.30)}$$

Le retour à l'équilibre de l'aimantation longitudinale $\langle I_z\rangle$ du Carbone 13 s'effectue donc suivant une loi exponentielle caractérisée par le temps de relaxation :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1^{II}} = \hbar^2 \gamma_C^2 \gamma_H^2 S(S+1)\left[\frac{1}{12} J_o(\omega_H - \omega_C) + \frac{3}{2} J_1(\omega_C) + \frac{3}{4} J_2(\omega_H + \omega_C)\right] \quad (IV.31)$$

On obtiendrait de façon analogue l'expression du temps de relaxation transversal :

$$\frac{1}{T_2} = \hbar^2 \gamma_C^2 \gamma_H^2 S(S+1)\left[\frac{1}{6} J_o(0) + \frac{1}{24} J_o(\omega_H - \omega_C) + \frac{3}{4} J_1(\omega_C) + \frac{3}{2} J_1(\omega_H) + \frac{3}{8} J_2(\omega_H + \omega_C)\right] \quad (IV.32)$$

IV.6. - Effet OVERHAUSER

L'effet OVERHAUSER (NOE) est une modification de l'intensité de la résonance liée aux changements de population des états de spin du noyau étudié lorsque les populations des états de spins d'autres noyaux couplés sont égalisées par saturation. Par définition l'exaltation OVERHAUSER est le rapport des intensités du signal en présence et en absence d'irradiation des noyaux couplés.

Cette propriété est la conséquence de l'interdépendance des polarisations de deux spins différents traduite par les équations (IV.27).

Sur le plan des transitions entre les états de spin des deux noyaux intéressés, l'exaltation OVERHAUSER résulte de deux effets opposés : d'une part la saturation des niveaux d'énergie du proton égalise les populations de ses deux états de spin. La relaxation, d'autre part, par le biais des échanges d'énergie avec le réseau, tend à rétablir une distribution de Boltzmann entre les populations des différents états de ce système de deux spins. L'effet OVERHAUSER est relié directement aux phénomènes de relaxation et par là-même dépend des mouvements affectant les vecteurs internucléaires.

Dans le cas particulier de la R.M.N. du Carbone 13, et d'une relaxation de type dipôle-dipôle, l'expression de l'exaltation OVERHAUSER se déduit des relations (IV.30), (IV.28) et (IV.29) :

$$NOE = 1 + \frac{T_1^{II}}{T_1^{IS}} \frac{\gamma_S}{\gamma_I} \quad (IV.33)$$

$$= 1 + \frac{\gamma_H}{\gamma_C} \frac{[9 J_2(\omega_C + \omega_H) - J_o(\omega_C - \omega_H)]}{[J_o(\omega_C - \omega_H) + 18 J_1(\omega_C) + 9 J_2(\omega_C + \omega_H)]} \quad (IV.34)$$

La formule (IV.33) montre la compétition entre les deux types de relaxation T_1^{II} et T_1^{IS} dans la détermination de l'effet OVERHAUSER.

IV.7. - Applications

IV.7.1. - Mouvement de rotation isotrope

Ce modèle a été étudié par BLOEMBERGEN, PURCELL et POUND [51] puis par KUBO et TOMITA [52]. Le mouvement de rotation isotrope du vecteur $\vec{r}$ joignant deux spins identiques est décrit par un temps de corrélation unique τ_R.

Avec cette hypothèse, les densités spectrales s'écrivent :

$$J_i(\omega) = \chi_i \frac{\tau_R}{1 + \omega^2 \tau_R^2} \Sigma_{ij} r_{ij}^{-6}$$

avec $\chi_o = \frac{8}{5}$, $\chi_1 = \frac{4}{15}$, $\chi_2 = \frac{16}{15}$

Les formules (IV.25) et (IV.26) deviennent dans le cas de la résonance du proton :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2}{5} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \left[\frac{\tau_R}{1 + \omega^2\tau_R^2} + \frac{4\tau_R}{1 + 4\omega^2\tau_R^2}\right] \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}^6} \qquad \text{(IV.36)}$$

$$\frac{1}{T_2} = \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \left[\frac{3}{5}\tau_R + \frac{\tau_R}{1 + \omega^2\tau_R^2} + \frac{2\tau_R}{5(1 + 4\omega^2\tau_R^2)}\right] \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}^6} \qquad \text{(IV.37)}$$

La figure IV.2 représente la variation du temps de relaxation T_1 en fonction de τ_R pour diverses valeurs de la fréquence d'analyse ω. La figure IV.3 permet de comparer les évolutions relatives de T_1 et de T_2.

Il faut remarquer que le temps de relaxation T_1, défini par l'expression analytique (IV.36), présente un minimum pour la valeur de τ_R telle que :

$$\omega\tau_R = 0{,}616$$

Dans le cas d'un mouvement isotrope, la position du minimum de T_1 est donc une fonction décroissante de ω.

A ce minimum de T_1 correspond une valeur du rapport T_1/T_2 égale à 1,6.

Si le temps τ_R devient beaucoup plus court que la période de LARMOR, c'est-à-dire lorsque :

$$\omega\tau_R \ll 1$$

toutes les densités spectrales sont indépendantes de ω. Les conditions du "rétrécissement extrême" sont alors réalisées. Les temps de relaxation T_1 et T_2

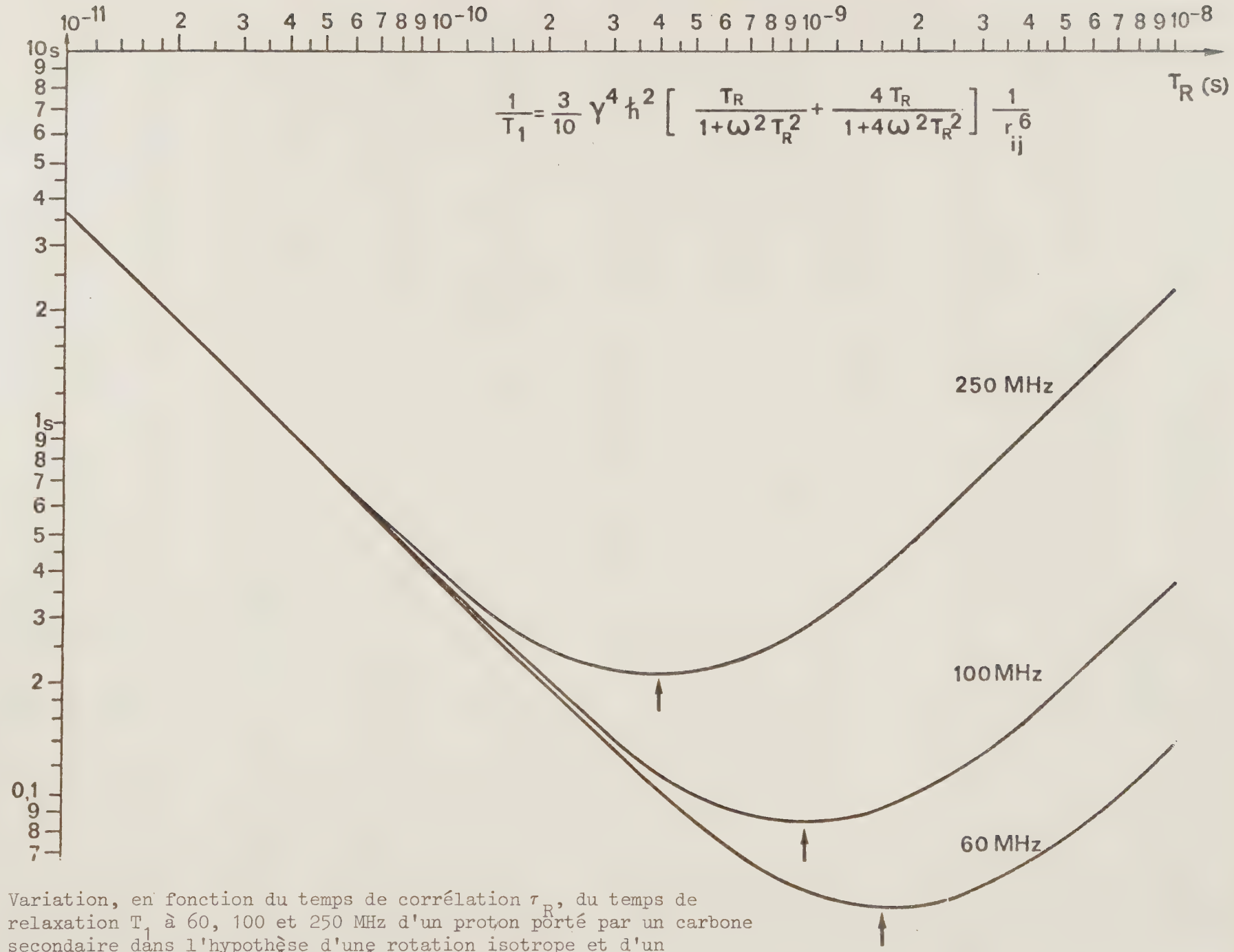


Figure IV.2. - Variation, en fonction du temps de corrélation τ_R, du temps de relaxation T_1 à 60, 100 et 250 MHz d'un proton porté par un carbone secondaire dans l'hypothèse d'une rotation isotrope et d'un mécanisme dipôle-dipôle ^1H ---- ^1H.
Les flèches désignent la position du minimum.

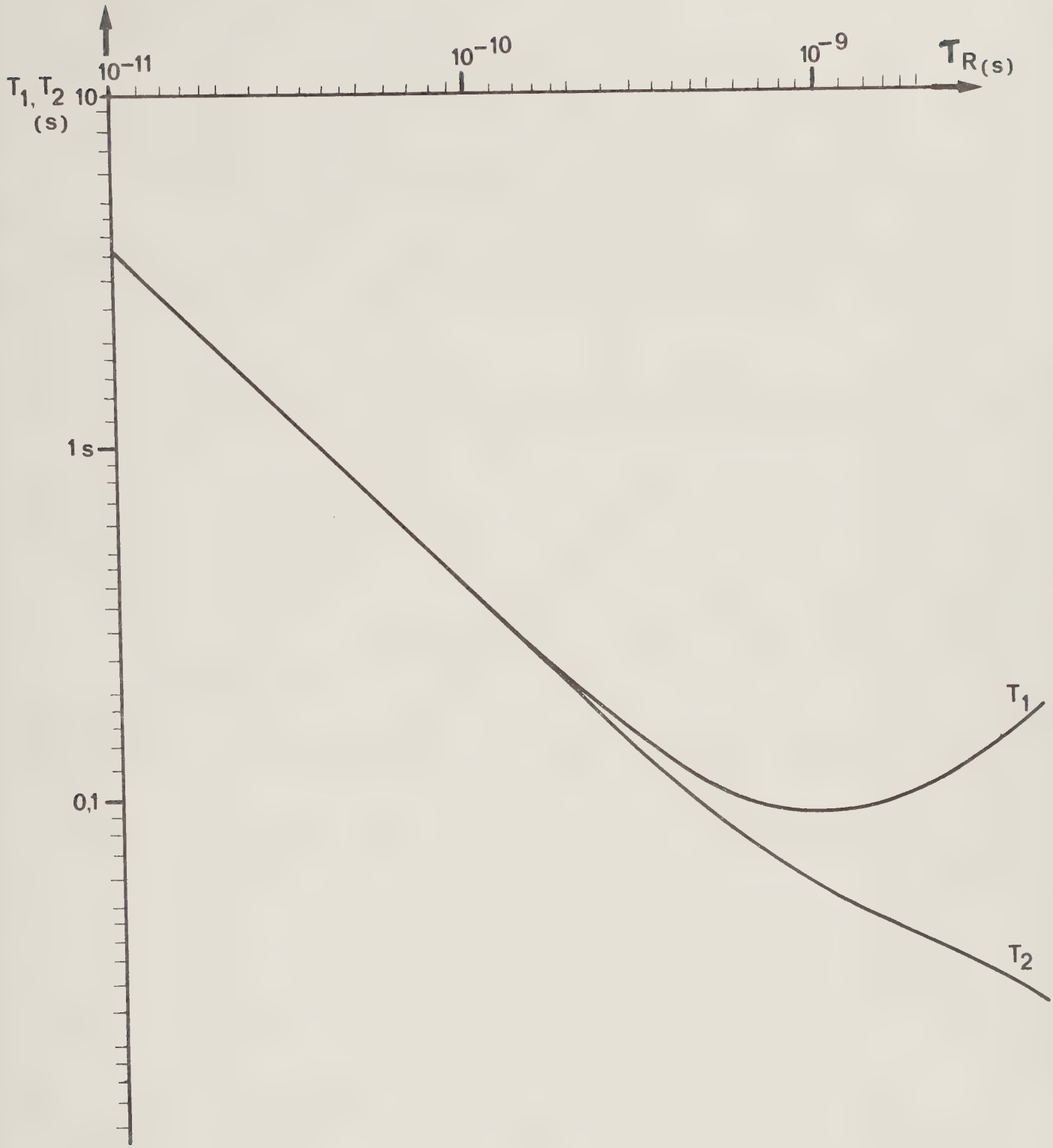


Figure IV.3. - Evolution, en fonction du temps de corrélation τ_R, des temps de relaxation T_1 et T_2 à 100 MHz d'un proton porté par un carbone secondaire, dans l'hypothèse d'une rotation isotrope, et d'un mécanisme dipôle-dipôle ^1H ----^1H

sont égaux entre eux :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = 2\,\gamma^4\,\hbar^2\,I(I+1)\,\tau_R \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}^6} \qquad \text{(IV.38)}$$

Le même calcul, appliqué à la relaxation magnétique nucléaire du Carbone 13, donne pour T_1 et T_2 les expressions suivantes [50] :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{10}\,\hbar^2\,\gamma_C^2\gamma_H^2 \sum_{ij} r_{ij}^{-6} \left[\frac{\tau_R}{1+(\omega_H-\omega_C)^2\tau_R^2} + \frac{3\,\tau_R}{1+\omega_C^2\,\tau_R^2} + \frac{6\,\tau_R}{1+(\omega_H+\omega_C)^2\tau_R^2}\right] \qquad \text{(IV.39)}$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{20}\,\hbar^2\,\gamma_C^2\gamma_H^2 \sum_{ij} r_{ij}^{-6} \left[\frac{\tau_R}{1+(\omega_H-\omega_C)^2\tau_R^2} + \frac{3\,\tau_R}{1+\omega_C^2\tau_R^2} + \frac{6\,\tau_R}{1+(\omega_H+\omega_C)^2\tau_R^2} + 4\,\tau_R + \frac{6\,\tau_R}{1+\omega_H^2\,\tau_R^2}\right] \qquad \text{(IV.40)}$$

$$\text{NOE} = 1 + \frac{\gamma_H}{\gamma_C \xi}\left(\frac{6\,\tau_R}{1+(\omega_H+\omega_C)^2\tau_R^2} - \frac{\tau_R}{1+(\omega_H-\omega_C)^2\,\tau_R^2}\right)$$

$$\text{avec}\quad \xi = \frac{\tau_R}{1+(\omega_H-\omega_C)^2\tau_R^2} + \frac{3\,\tau_R}{1+\omega_C^2\tau_R^2} + \frac{6\,\tau_R}{1+(\omega_H+\omega_C)^2\tau_R^2} \qquad \text{(IV.41)}$$

Dans les conditions du rétrécissement extrême, ces formules se réduisent à :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = \hbar^2\gamma_c^2\gamma_H^2 \sum_{ij} r_{ij}^{-6}\,\tau_R \qquad \text{(IV.42)}$$

NOE = 2,988

Les figures **IV.4** et **IV.5** représentent l'évolution de ces diverses grandeurs en fonction du temps de corrélation τ_R.

IV.7.2. - Réorientation anisotrope

Dans le cas d'une rotation d'ensemble anisotrope, les densités spectrales sont fonction des différentes composantes du tenseur de diffusion rota-

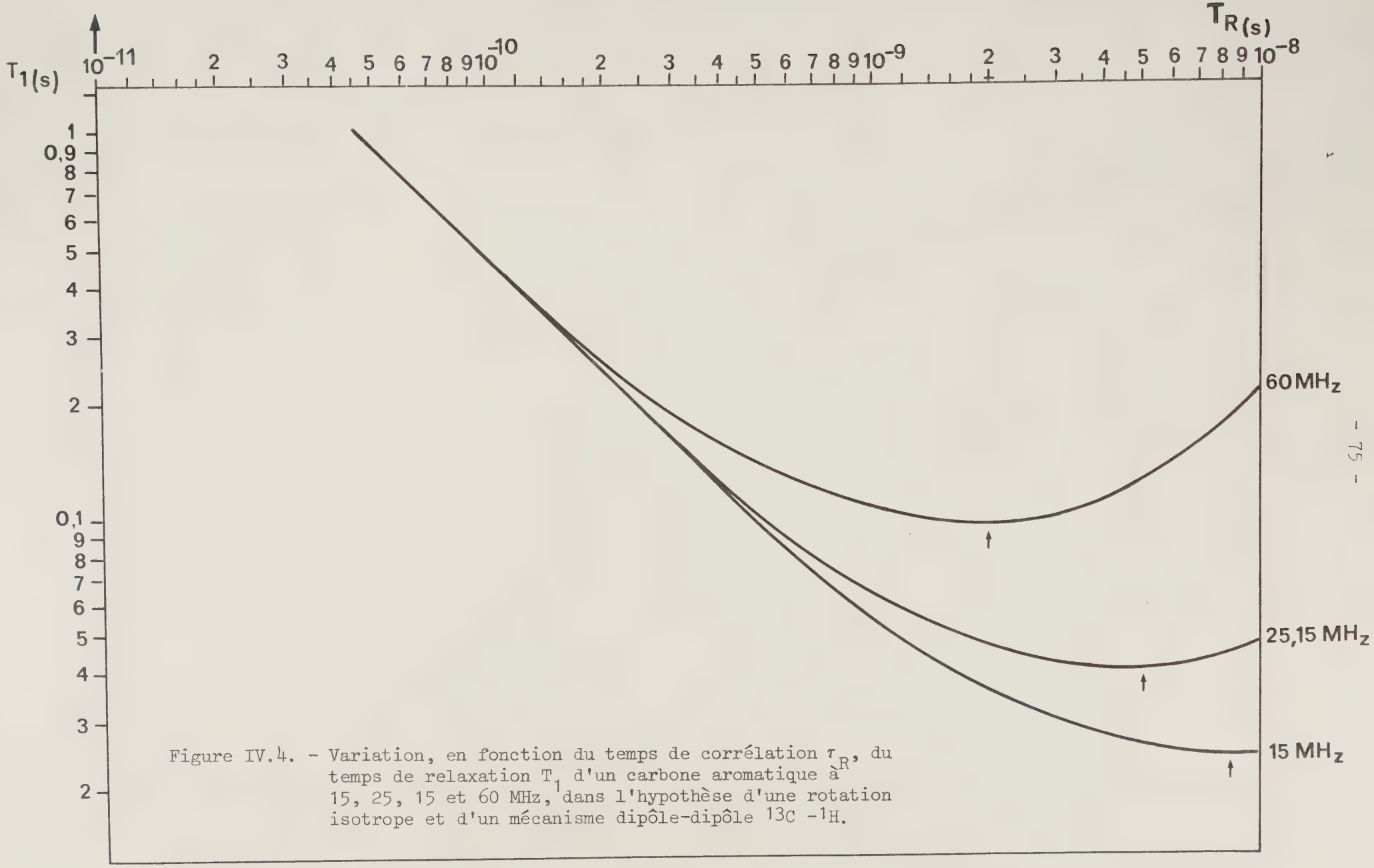


Figure IV.4. - Variation, en fonction du temps de corrélation τ_R, du temps de relaxation T_1 d'un carbone aromatique à 15, 25, 15 et 60 MHz, dans l'hypothèse d'une rotation isotrope et d'un mécanisme dipôle-dipôle $^{13}C - ^{1}H$.

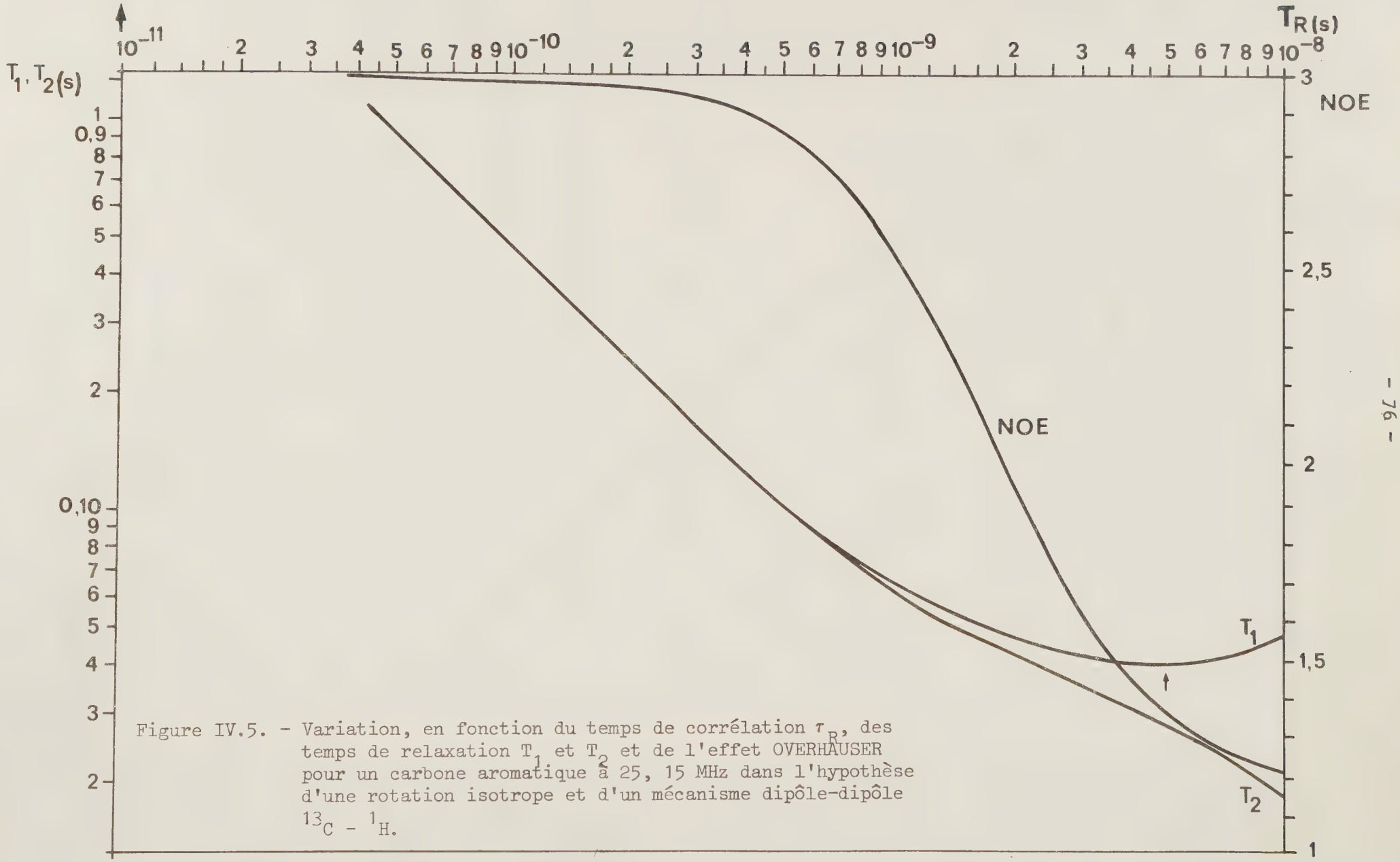


Figure IV.5. - Variation, en fonction du temps de corrélation τ_R, des temps de relaxation T_1 et T_2 et de l'effet OVERHAUSER pour un carbone aromatique à 25, 15 MHz dans l'hypothèse d'une rotation isotrope et d'un mécanisme dipôle-dipôle $^{13}C - {}^{1}H$.

-tionnelle. Le modèle moléculaire le plus simple est celui d'un ellipsoïde symétrique défini par deux coefficients de diffusion R_1 et R_2. L'expression de $J_i(\omega)$ est alors :

$$J_i(\omega) = \chi_i \left[\frac{A\,\tau_A}{1 + \omega^2\tau_A^2} + \frac{B\,\tau_B}{1 + \omega^2\tau_B^2} + \frac{C\,\tau_C}{1 + \omega^2\tau_C^2} \right] \Sigma_{ij}\, r_{ij}^{-6} \qquad \text{(IV.43)}$$

avec :

$$\tau_A^{-1} = 6\,R_2 \qquad A = \frac{1}{4}(3\cos^2\alpha - 1)^2$$

$$\tau_B^{-1} = R_1 + 5\,R_2 \qquad B = 3\sin^2\alpha\cos^2\alpha$$

$$\tau_C^{-1} = 4\,R_1 + 2\,R_2 \qquad C = \frac{3}{4}\sin^4\alpha$$

où α est l'angle du vecteur internucléaire avec l'axe de symétrie de l'ellipsoïde.

L'introduction de l'équation (IV.43) dans les formules (IV.25), (IV.26), (IV.31), (IV.32) et (IV.34) conduit à des expressions analytiques de T_1, T_2 et NOE. La variation de ces grandeurs en fonction du temps de corrélation τ_C est représentée sur la figure **IV.6** pour la relaxation du Carbone 13.

IV.7.3. - Mouvement de réorientation interne

L'expression (IV.43) de la densité spectrale peut également décrire le mouvement d'un groupement en rotation lié à une molécule rigide, elle-même soumise à une réorientation isotrope. Ce modèle a été développé par WOESSNER [53]. Dans ce cas α représente l'angle entre le vecteur internucléaire et l'axe de réorientation interne; τ_A est égal au temps de corrélation τ_R de la rotation d'ensemble. Le temps de corrélation du mouvement interne τ_G est relié à τ_B par:

$$\tau_B^{-1} = \tau_R^{-1} + (6\,\tau_G)^{-1}$$

Ce modèle est particulièrement intéressant dans le cas de la rotation d'un groupement méthyle ou d'un groupement phényle autour de leur axe de symétrie. Les figures **IV.7** et **IV.8** montrent les variations de T_1, T_2 et NOE en fonction de τ_R pour différentes valeurs de τ_G.

IV.7.4. - Mouvements dans un réseau

On peut également rendre compte de la dynamique macromoléculaire à l'aide de mouvements élémentaires impliquant trois ou quatre liaisons consécutives. Un modèle de "sauts" dans le réseau diamant a été mis au point par

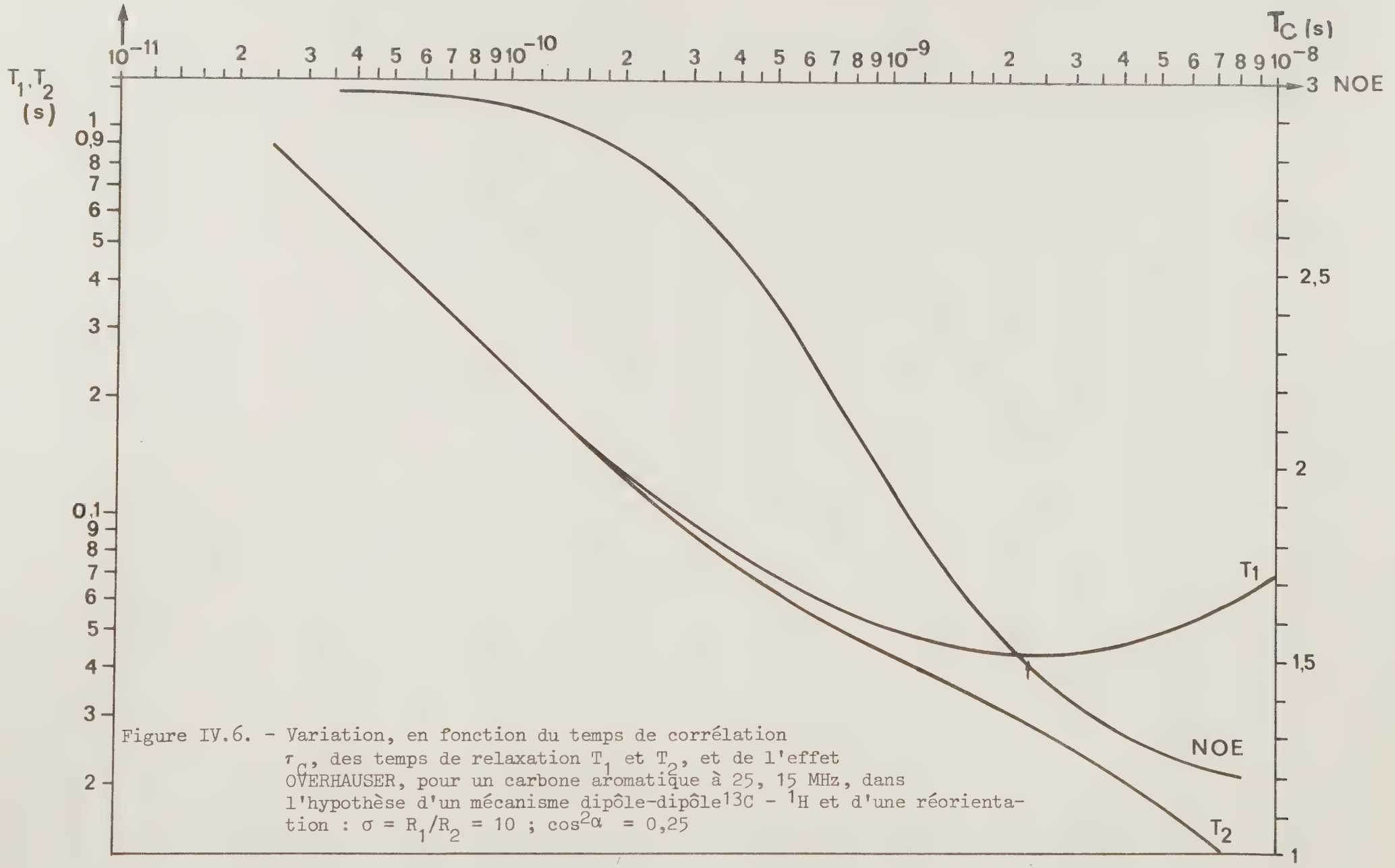


Figure IV.6. - Variation, en fonction du temps de corrélation τ_C, des temps de relaxation T_1 et T_2, et de l'effet OVERHAUSER, pour un carbone aromatique à 25, 15 MHz, dans l'hypothèse d'un mécanisme dipôle-dipôle ^{13}C - ^{1}H et d'une réorientation : $\sigma = R_1/R_2 = 10$; $\cos^2\alpha = 0,25$

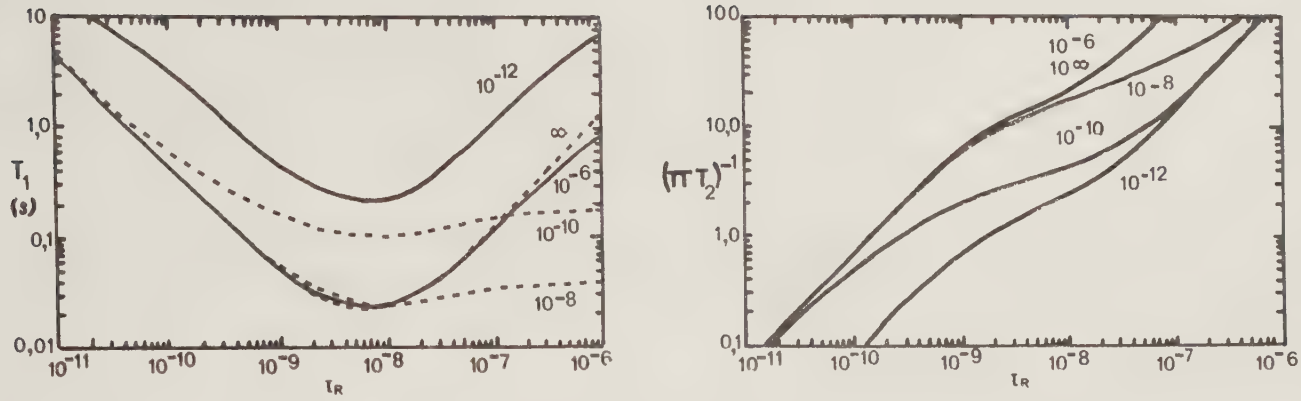


Figure IV.7. - Variation du temps de relaxation T_1 et de la largeur de raie $(\pi\ T_2)^{-1}$ d'un carbone tétraédrique CH soumis à une rotation interne τ_G et à une réorientation isotrope d'ensemble τ_R. τ_R (en secondes) est représenté en abscisses, τ_G (en secondes) est porté le long de chaque courbe.
$\omega_c = 9.18 \times 10^7$ rad/sec. Illustration du modèle de WOESSNER [53] , d'après DODDRELL, GLUSHKO et ALLERHAND [50]

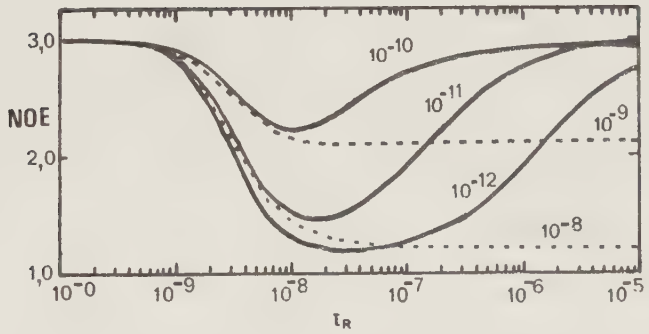


Figure IV.8. - Variation de l'effet OVERHAUSER en fonction de τ_R pour diverses valeurs de τ_G, dans les mêmes conditions que la figure IV.7. Illustration du modèle de WOESSNER [53] , d'après DODDRELL, GLUSHKO et ALLERHAND [50].

VALEUR, JARRY, GENY et MONNERIE [54]. Si ρ est le temps de corrélation d'un mouvement élémentaire à trois liaisons, la densité spectrale $J_i(\omega)$ s'écrit :

$$J_i(\omega) = \chi_i \frac{\theta(1 + \sqrt{\frac{\theta}{2\rho}}\sqrt{1 + \sqrt{1 + \omega^2\theta^2}})}{1 + \omega^2\theta^2 + \frac{\theta}{\rho}\sqrt{1 + \omega^2\theta^2} + \sqrt{\frac{2\theta}{\rho}}\sqrt{1 + \omega^2\theta^2}\sqrt{1} + \sqrt{1 + \omega^2\theta^2}} \Sigma_{ij} r_{ij}^{-6} \quad (IV.44)$$

où θ représente soit des mouvements isotropes faisant intervenir des portions de chaîne d'une longueur supérieure à 4 liaisons, soit les écarts à la géométrie du réseau.

La figure IV.9 est une illustration des résultats obtenus en R.M.N. avec ce modèle. La comparaison de ce schéma avec les précédents met en lumière la dépendance des diverses grandeurs mesurables en R.M.N. avec le type de mouvement responsable de la relaxation.

V. DETERMINATION EXPERIMENTALE DES TEMPS DE RELAXATION

La définition des temps de relaxation T_1 et T_2 est donnée par les équations de BLOCH. La résolution de ces équations dans plusieurs cas particuliers permet d'accéder de façon simple à ces deux grandeurs. Notre rappel se limitera aux seules méthodes utilisées dans la suite de notre étude.

V.1. - Mesure directe des temps de relaxation

Des propriétés des équations de BLOCH en régime stationnaire, nous ne retiendrons que le résultat suivant : L'inverse de la largeur de raie non saturée est égal au temps de relaxation transversal T_2. En outre, si le champ appliqué $\vec{H}_o$ n'est pas parfaitement homogène, la relation entre la largeur observée $1/T_2^*$ et le temps de relaxation T_2 devient :

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \gamma \frac{\Delta H_o}{2} \quad (IV.45)$$

où ΔH_o est l'inhomogénéité du champ appliqué.

La détermination des temps de relaxation à l'aide de la technique de la R.M.N. par impulsions repose sur la résolution de l'équation générale de BLOCH en régime transitoire. Elle consiste à mesurer la composante dans le plan $(\vec{i}', \vec{j}')$ de l'aimantation après une série d'impulsions de durée suffisamment faible pour que l'amplitude de l'aimantation ne soit pas modifiée pendant l'appli-

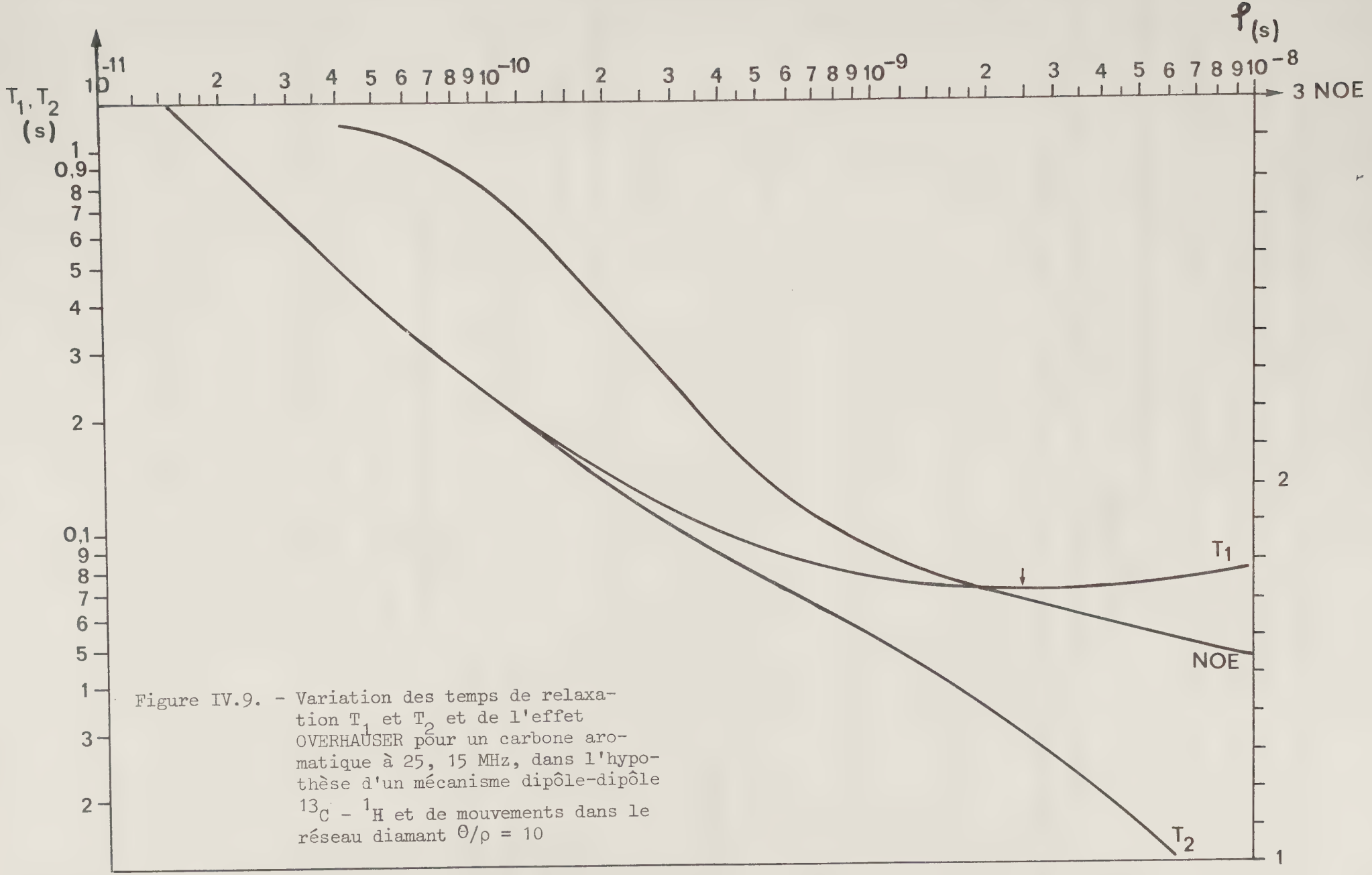


Figure IV.9. - Variation des temps de relaxation T_1 et T_2 et de l'effet OVERHAUSER pour un carbone aromatique à 25, 15 MHz, dans l'hypothèse d'un mécanisme dipôle-dipôle $^{13}C - ^{1}H$ et de mouvements dans le réseau diamant $\theta/\rho = 10$

cation du champ sinusoïdal $\vec{H}_1$. Les séquences que nous avons utilisées sont :

- pour la mesure du temps de relaxation T_1 : la séquence 180°, t, 90° où t est l'intervalle de temps séparant les deux impulsions.
- pour la mesure du temps de relaxation T_2 : la méthode de GILL-MEIBOOM.

V.1.1. - Mesure du temps de relaxation spin-réseau T_1 par la séquence 180°, t, 90°

Après une impulsion de 180°, l'évolution de l'aimantation ainsi retournée peut être suivie du laboratoire avec les conditions initiales suivantes :

$$(M_x)_{t=0} = (M_y)_{t=0} = 0$$

$$(M_z)_{t=0} = - M_o$$

Les équations de BLOCH se réduisent à :

$$\frac{dM_z}{dt} = - \frac{1}{T_1} (M_z - M_o)$$

dont la solution est :

$$M_z(t) = M_o(1 - 2\, e^{-t/T_1})$$

L'aimantation $M_z(t)$ peut donc se mesurer par l'amplitude du signal consécutif à une impulsion de 90° appliquée à un temps t après l'impulsion initiale de 180° (figure **IV.10**). La courbe $M_z(t)$ s'obtient point par point; après chaque impulsion de 90°, il faut attendre un temps au moins égal à 5 T_1, afin de permettre à l'aimantation de retrouver sa valeur M_o à l'équilibre.

V.1.2. - Mesure du temps de relaxation spin-spin T_2 - Méthode GILL-MEIBOOM

Après une impulsion de 90°, l'évolution de l'aimantation dans le repère mobile S' est décrite par les relations suivantes, déduites des équations de BLOCH :

$$M_{x_{(S')}}(t) = 0$$

$$M_{y_{(S')}}(t) = M_o\, e^{-t/T_2}$$

$$M_z(t) = M_o(1 - e^{-t/T_1})$$

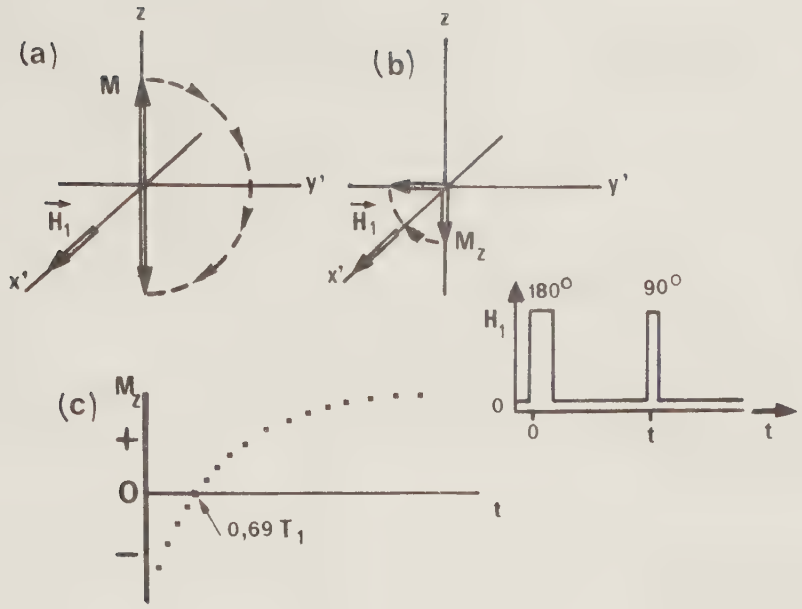


Figure IV.10. - Mesure du temps de relaxation T_1 par la séquence 180°, t, 90° : (a) L'aimantation M est retournée à l'instant 0 par une impulsion de 180°.
(b) Après un temps t, une impulsion de 90° fait passer l'aimantation $M_z(t)$ de l'axe z à l'axe y' où elle est détectée. La figure (c) représente la courbe $M_z(t)$ en fonction du temps d'attente t entre les deux impulsions.

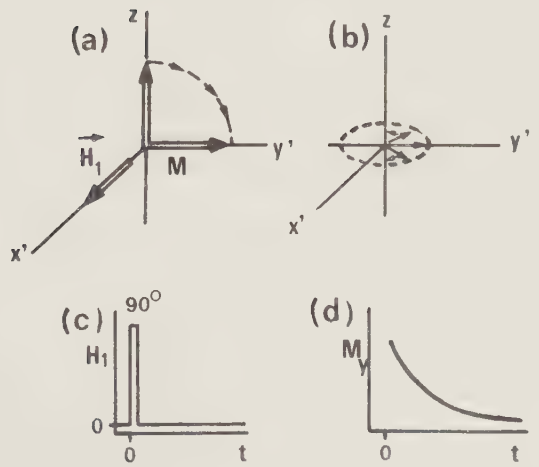


Figure IV.11. - Précession libre :(a) Une impulsion de 90° selon x' fait passer l'aimantation M de l'axe z à l'axe y'.
(b) M_y, décroît.
(c) Impulsion de 90° correspondant à (a).
(d) Signal de précession libre correspondant à (b).

La décroissance de $M_{y(S')}$ en fonction du temps constitue la précession libre. Si le champ appliqué $\vec{H}_o$ était parfaitement homogène, il suffirait d'analyser ce signal pour obtenir T_2 (figure IV.11). En présence d'un champ magnétique inhomogène, cette exponentielle se trouve modifiée: sa décroissance est accélérée. Néanmoins, il est possible de redonner à $M_{y(S')}$ la valeur qu'il aurait dans un champ parfaitement homogène en appliquant une impulsion de 180° à un temps τ après l'impulsion de 90°. Sous l'effet de cette seconde impulsion les spins pivotent de 180° autour de $\vec{H}_1$, mais leur vitesse individuelle, qui dépend de leur position dans le champ magnétique $\vec{H}_o$, n'est pas modifiée. Ils vont donc pouvoir se regrouper et donner au temps 2τ un écho dont la hauteur sera proportionnelle à $e^{-2\tau/T_2}$. De même, si au temps 3τ, on envoie une nouvelle impulsion de 180°, au temps 4τ on recueillera un écho de hauteur proportionnelle à $e^{-4\tau/T_2}$. Et ainsi de suite, la hauteur du $n^{ième}$ écho sera en $e^{-2n\tau/T_2}$.

Une première limitation à cette méthode d'échos successifs est la diffusion moléculaire. Dans les liquides, les molécules sont en mouvement et, comme le champ magnétique est inhomogène, leur environnement change. Ce phénomène se traduit par un amortissement supplémentaire de l'aimantation transversale, qui se calcule en ajoutant un terme de diffusion : $D(\nabla^2\vec{M})$ à l'équation générale de BLOCH. La décroissance exponentielle des échos est alors caractérisée par la constante de temps :

$$\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2^\star} \quad \text{avec} \quad \frac{1}{T_2^\star} = \frac{1}{3} D \gamma^2 G^2 \tau^2 \qquad \text{(IV.46)}$$

où D est le coefficient d'auto-diffusion de la molécule, et G le gradient du champ magnétique supposé constant.

$\frac{1}{T_2^\star}$ peut être rendu aussi petit que possible. Il suffit pour cela de diminuer l'intervalle τ entre deux échos successifs.

La seconde limite à la précision de cette méthode provient des imperfections d'ajustement des impulsions de 180° et de l'accumulation des erreurs qu'elles entraînent au fur et à mesure des échos. La méthode de GILL-MEIBOOM (figure IV.12), qui pallie ces inconvénients, consiste à appliquer les impulsions de 180° le long de l'axe $\vec{j}'$, et non le long de $\vec{i}'$ comme l'impulsion de 90° initiale. Si l'impulsion est légèrement inférieure à 180° : 180° - δ, les spins se rassemblent au-dessus du plan $(\vec{i}', \vec{j}')$. Le premier écho a donc une amplitude trop faible. Mais la seconde impulsion de 180° - δ provoque la focalisation des spins exactement dans le plan $(\vec{i}', \vec{j}')$. Le second écho et tous les échos pairs présentent une amplitude correcte.

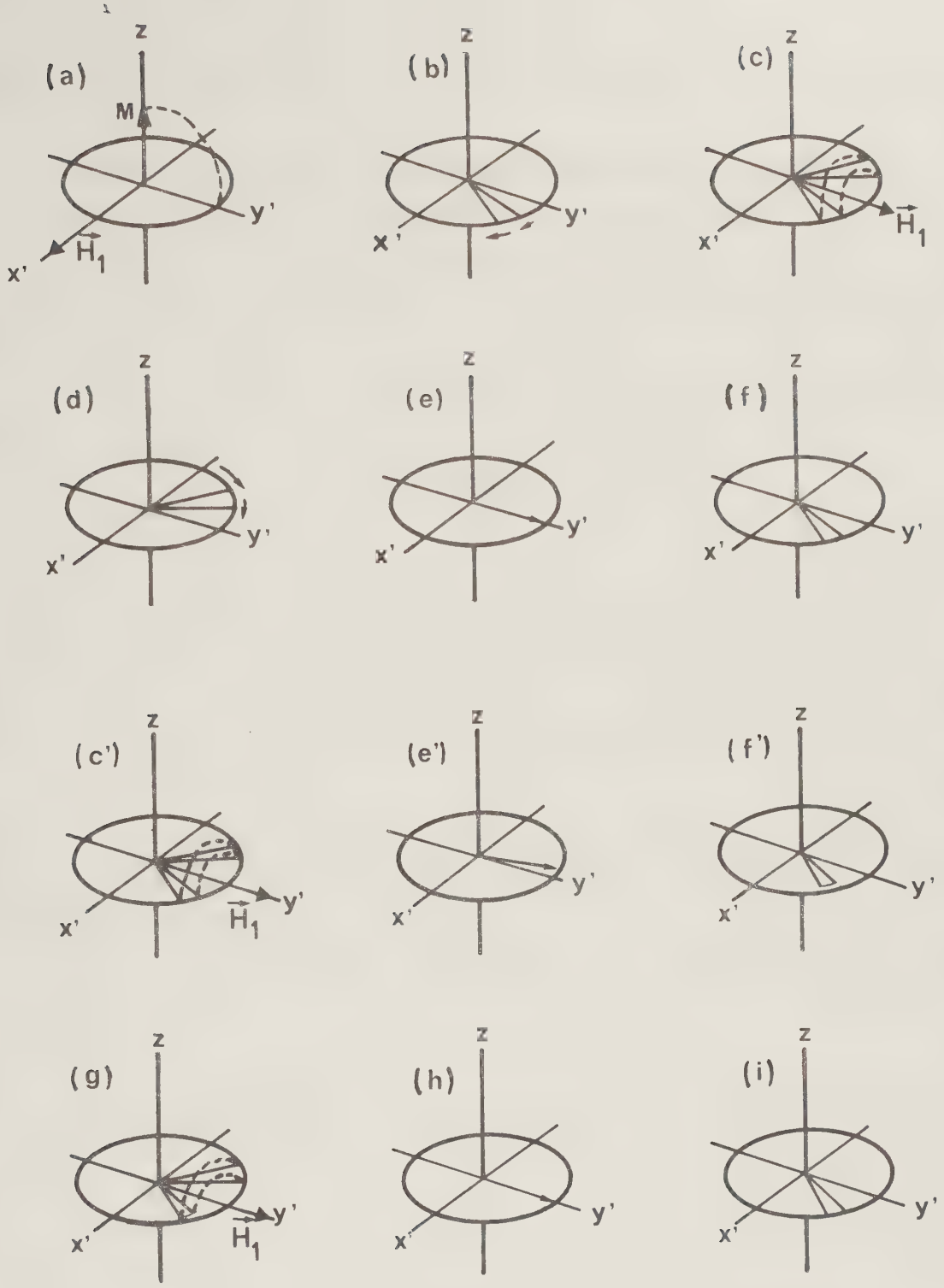


Figure IV.12. - Méthode de GILL-MEIBOM

(a) Impulsion de 90° le long de x'
(b) Les moments magnétiques perdent leur cohérence de phase
(c) Impulsions de 180° le long de y'
(d) Les moments magnétiques se regroupent; ils retrouvent leur cohérence de phase le long de y' (e) avant de se disperser de nouveau en (f)
(c'), (e'), (f') : même séquence avec une impulsion de (180° - δ) le long de y' : Les moments magnétiques évoluent alors légèrement au-dessus du plan x'y'.
(g) Une seconde impulsion de (180° - δ) provoque le retour des moments magnétiques dans le plan x'y'.
(h) Deuxième écho, suivi d'une nouvelle perte de cohérence de phase dans le plan x'y'(i). La séquence se poursuit en (c').

Les échos impairs sont un peu trop petits, mais l'erreur sur ceux-ci n'est pas cumulative.

L'inconvénient de ces mesures directes des temps de relaxation, qu'il s'agisse du T_1 ou du T_2, est leur non-sélectivité. L'information obtenue reflète la relaxation globale de tous les spins de la molécule, et ne permet pas en général de distinguer le comportement individuel de certains d'entre eux. La sélectivité des temps de relaxation est l'avantage que possède la spectroscopie par transformée de FOURIER par rapport aux techniques qui viennent d'être décrites.

V.2. - Application de la transformation de FOURIER à la mesure des temps de relaxation

L'application de la transformation de FOURIER à la R.M.N. repose sur la propriété suivante : le signal de précession libre est la transformée de FOURIER du spectre d'absorption en l'absence de saturation [49]. De plus la résolution des équations de BLOCH en régime stationnaire montre que l'aire de chaque pic de ce spectre d'absorption est proportionnelle à l'aimantation prise par le groupe de spins résonant à la fréquence correspondante, à l'instant initial de l'enregistrement du signal.

La séquence d'impulsions 180°, t, 90° est donc directement transposable à la mesure sélective des temps de relaxation spin-réseau T_{1_i}. Pour une durée t, séparant les deux impulsions, l'aire a_i de chaque pic i, ou sa hauteur lorsque celle-ci est proportionnelle à l'aire [55], obéit à l'équation :

$$a_i(t) = a_i(0)(1 - 2\, e^{-t/T_{1_i}}) \qquad \text{(IV.47)}$$

Une méthode également intéressante pour l'obtention des temps de relaxation T_{1_i} est la saturation progressive [56] : elle consiste en une succession d'impulsions de 90° séparées par un intervalle de temps constant t. Son but est de réaliser un équilibre dynamique entre l'effet dû à une impulsion de 90° et celui de la relaxation du système de spins. Si l'intervalle t est grand devant T_2 et si l'on empêche la formation d'échos de spins, la relaxation transversale n'intervient pas et la composante longitudinale de l'aimantation a pour valeur [56] :

$$M_{z_i}(t) = M_{o_i}(1 - e^{-t/T_{1_i}})/(1 - k\, e^{-t/T_{1_i}}) \qquad \text{(IV.48)}$$

k est un coefficient qui est nul si les impulsions sont exactement ajustées.

Les appareils de haute résolution actuels ne permettent pas encore la mesure des temps de relaxation T_{2_i} par une généralisation des séquences de CARR-PURCELL ou de GILL-MEIBOOM.

VI. - DETAILS EXPERIMENTAUX

Les mesures non sélectives des temps de relaxation des protons ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre R.M.N. BRUKER à impulsions de type B-KR 302 s, à la fréquence de 60 MHz. Le temps de relaxation longitudinal T_1 a été déterminé à partir de la séquence 180°, t, 90°, le temps de relaxation transversal T_2 par la méthode de MEIBOOM-GILL.

Les mesures sélectives en proton, par la séquence 180°, t, 90°, ont été réalisées :

- à 60 MHz avec un spectromètre BRUKER WP 60
- à 100 MHz avec un spectromètre VARIAN XL 100
- à 250 MHz avec un spectromètre CAMECA.

En Carbone 13, les spectres ont été enregistrés sur les appareils BRUKER WP 60 à 15 MHz, JEOL PS 100 à 25, 15 MHz et CAMECA à 63 MHz en utilisant la technique du découplage par bruit. Dans les études réalisées en solvant non deutérié, le signal du lock a été obtenu, soit par l'intermédiaire d'un échantillon externe, soit par addition de 4 gouttes de benzène deutérié à l'échantillon. Les temps de relaxation spin-réseau inférieurs à 0,5 secondes ont été estimés à partir de la séquence d'impulsions 180°, t, 90°. Au-delà de cette valeur, la méthode de la saturation progressive a été préférée.

Les effets OVERHAUSER ont été déterminés par comparaison des aires des pics d'un spectre complètement relaxé et complètement découplé, et d'un spectre non découplé tracé dans les mêmes conditions opératoires.

Les temps de relaxation T_2 ont été estimés à partir de la largeur de raie à mi-hauteur. Il a été tenu compte de l'inhomogénéité.

CHAPITRE V -

APPLICATION DE LA RELAXATION MAGNETIQUE NUCLEAIRE A L'ETUDE DES MOUVEMENTS DES POLYMERES EN SOLUTION

Les relations générales (IV., 25, 26, 31, 32, 34) font apparaître la relaxation magnétique nucléaire comme le reflet de la mobilité moléculaire. Cette propriété a été largement utilisée pour l'examen des polymères en solution. Notre étude se limitera au mécanisme dipôle-dipôle magnétique.

I. - RELAXATION MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU PROTON

Sur le plan théorique, ODAJIMA [57], ULLMAN [58], MIYAKE [59], KHAZANOVITCH [60] ont évalué les densités spectrales associées à différents modèles de mouvement microbrownien de polymères.

La complexité des expressions dérivées par ces auteurs rend leur vérification expérimentale délicate dans le cas général. Néanmoins, les effets d'un certain nombre de facteurs physiques tels que la concentration, la masse moléculaire, la viscosité du solvant ont pu être mis en évidence.

Les principaux polymères étudiés par cette méthode sont : les polyéthers : polyoxyméthylène [61, 62] , polyoxyéthylène [61 à 65] et polydioxolanne [61, 62] ; les polysiloxanes : polydiméthylsiloxane [66, 67] , polyphénylméthylsiloxane [67] , polytrifluoro-3,3,3 propylméthylsiloxane [67] , et polysilphénylènes [68] ; le polyisobutylène [69 à 72] . Les premières mesures concernant le polystyrène ont été effectuées par BOVEY [73, 74] et précisées en fonction de la température par CONNOR [75] et WEILL [76] .

De l'ensemble de ces expériences, il résulte que, pour des polymères de poids moléculaire supérieur à 10.000 et des solutions relativement diluées (1 à 10%), T_1 est à peu près indépendant de la masse moléculaire et de la concentration [63, 64, 66] : les interactions qui gouvernent T_1 ne sont pas sensibles à ces facteurs. Par contre T_2 [63, 71] décroît lorsque la

concentration en polymère augmente. La mobilité moléculaire semble donc n'être modifiée qu'au niveau des mouvements lents qui contribuent seulement à la relaxation spin-spin. LIU et ULLMAN [68] ont proposé une interprétation en termes d'enchevêtrements, mais il n'existe pas de traitement quantitatif de cet effet.

Les mouvements locaux que reflète le temps de relaxation T_1 ne dépendent pas de la viscosité macroscopique de la solution macromoléculaire par l'intermédiaire de la masse moléculaire et de la concentration, ainsi que nous venons de le constater. Par contre, ils sont affectés par la nature du solvant utilisé. ANDERSON et LIU [64] ont étudié la relaxation du polyoxyéthylène en solution dans différents hydrocarbures halogénés, et fait apparaître plusieurs familles d'influence différente, mais parallèle. Pour des molécules de formule $CH_{4-n}X_n$ ou $CH_{3-p}X_pCH_{3-q}X_q$, ils ont mis en évidence (figure V.1) une relation linéaire entre la viscosité η du solvant et $1/T_1$. Cette proportionnalité entre le temps de vie d'une conformation locale et η disparaît à forte viscosité (figure V.2); selon HERMANN et WEILL [65], l'ensemble de ces résultats, complété par une étude du polyoxyméthylène par Relaxation Magnétique du proton, du deutérium et du Carbone 13, peut s'interpréter non plus à l'aide d'une réorientation isotrope définie par un temps de corrélation unique, mais en séparant les modes lents de modes plus rapides.

II. - RELAXATION MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU CARBONE 13

La sélectivité des mesures ainsi que la connaissance précise du vecteur internucléaire dans le cas fréquemment rencontré d'une relaxation entre deux noyaux ^{13}C et ^{1}H directement liés permettent une exploitation souvent plus détaillée des résultats obtenus par R.M.N. du Carbone 13.

Le calcul des temps de corrélation efficaces à partir des temps de relaxation T_1 des alcanes [77, 78] montre que la contribution à la relaxation de la diffusion rotationnelle d'ensemble décroît en fonction de la masse moléculaire. Dans les polymères tels que le polystyrène [79] et la polyvinylpyridine [80], cet effet disparaît complètement lorsque la masse est supérieure à 10.000 au profit d'un mouvement de type segmentaire, indépendant de la masse moléculaire.

La réorientation segmentaire est en général assimilée avec une bonne approximation à une réorientation isotrope, caractérisée par un temps de corrélation unique [80 à 82]. Néanmoins cette description ne rend pas compte des valeurs de l'effet OVERHAUSER qui, bien que la relaxation soit purement dipolaire de type ^{13}C----^{1}H, ainsi que l'a vérifié SCHAEFER [83], sont infé-

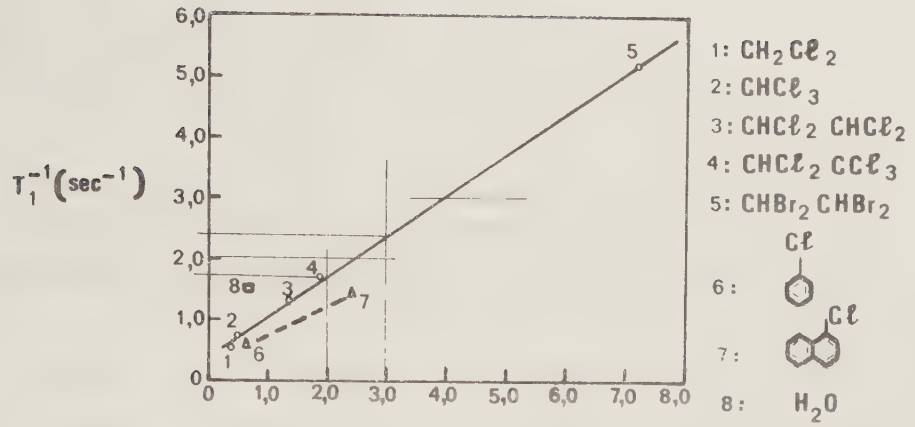


Figure V.1. - Variation de l'inverse du temps de relaxation T_1, en fonction de la viscosité η_{cp} du solvant, pour le polyoxyéthylène de masse 4000 dans divers solvants à 35°C.

D'après LIU et ANDERSON [64]

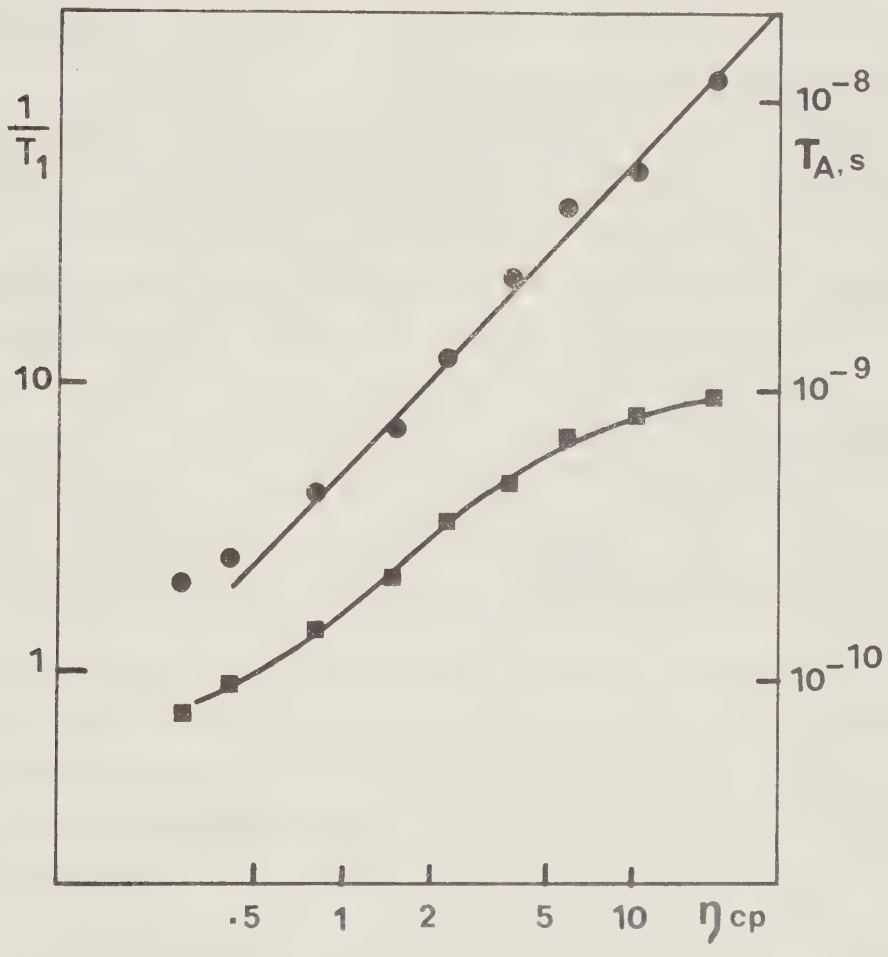


Figure V.2. - Variation de l'inverse du temps de relaxation et du temps de corrélation en fonction de la viscosité du solvant, pour le polyoxyéthylène.

D'après HERMANN et WEILL [65]

-rieures au maximum théorique [83] . Ce résultat, joint aux différences observées entre les temps de relaxation T_1 et T_2, supérieures à celles que prévoit le modèle isotrope, suggère l'existence de mouvements lents, distincts des modes rapides qui favorisent la relaxation T_1. C'est ainsi que SCHAEFER [84] a interprété ses mesures de temps de relaxation T_1, de largeurs de raie et d'effet OVERHAUSER du polystyrène isotactique au moyen d'une large distribution asymétrique de temps de corrélation correspondant à une superposition de réorientations isotropes. Une tentative un peu différente a été réalisée par HERMANN et WEILL [65] qui ont utilisé un modèle anisotrope à trois temps de corrélation pour décrire la relaxation du polyoxyméthylène en termes de mouvements lents et de mouvements rapides. Bien qu'il s'agisse de la résonance du fluor, il est également intéressant de signaler l'analyse de STOCKMAYER [85] qui, à l'aide du modèle de sauts élémentaires à trois ou quatre liaisons dans le réseau diamant de VALEUR, JARRY, GENY et MONNERIE [54] et d'une hypothèse supplémentaire qui réduit à cinq le nombre des liaisons intéressées par un processus élémentaire, rend compte simultanément des mesures de temps de relaxation T_1 et d'effet OVERHAUSER sur les polyparafluorostyrène et polymétafluorostyrène.

Enfin, outre la réorientation segmentaire, il est possible dans certains polymères de distinguer le mouvement propre des substituants. Dans le polyisobutylène, INOUE [81] a étudié la rotation interne du groupement méthyle. L'écart entre les temps de relaxation T_1 des différents carbones aromatiques de la polyvinylpyridine a permis à CHACHATY [80] de mettre en évidence la libration des cycles benzéniques autour de leur axe binaire. Dans le polystyrène, STOCKMAYER [86] a calculé, d'après les résultats d'ALLERHAND [79] , la fréquence de ce même mouvement, en utilisant la formule de WOESSNER [53] .

Par ailleurs, parmi les différentes mesures effectuées, aucune grandeur n'a semblé dépendre de la tacticité [80 à 83].

S'il souligne clairement l'intérêt des méthodes de Relaxation Magnétique Nucléaire dans l'examen de la mobilité intramoléculaire des polymères, l'ensemble des études précédentes révèle également les questions soulevées par l'interprétation précise des expériences réalisées : dans quelle mesure la rotation isotrope peut-elle rendre compte de la réorientation segmentaire ? Quel modèle choisir pour refléter le mieux le comportement d'une chaîne en solution ? Que conclure sur le mouvement interne des substituants ? L'influence propre de la viscosité n'est pas non plus parfaitement définie. C'est à la lumière de ces interrogations que nous examinerons nos résultats expérimentaux.

CHAPITRE VI -

ETUDE PAR RELAXATION MAGNETIQUE NUCLEAIRE DES MOUVEMENTS INTRAMOLECULAIRES DANS LES POLYOXYPHENYLENES EN SOLUTION

Les temps de relaxation T_1 et T_2 et l'effet OVERHAUSER ont été mesurés à 25, 15 MHz pour les différents atomes de carbone des polyoxyphénylènes diméthylés (PMPO) et diphénylés (P_3O).

Description des échantillons

Le polyoxyphénylène diméthylé a été obtenu par couplage catalytique en présence d'oxygène du xylénol-2,6 [87]. Le polyoxyphénylène diphénylé a été fourni par la Société ENKA N.V. et purifié à l'aide de la méthode décrite par WRASIDLO [88]. Ces polymères ont été mis en solution à 10% (g/cm^3) dans du chloroforme deutérié. Les deux échantillons ont été soigneusement dégazés et les tubes scellés sous vide secondaire.

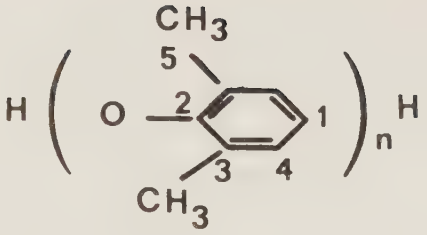
Résultats

Les spectres couplés et découplés, obtenus par Résonance Magnétique Nucléaire du Carbone 13, du PMPO et du P_3O sont reproduits sur les figures (VI, 1, 2, 3 et 4). Dans les tableaux VI.1 et VI.2 sont reportées les valeurs des temps de relaxation longitudinal, de l'effet OVERHAUSER et des temps de relaxation transversal déduits de la largeur de raie pour chacun des pics figurant sur ces spectres.

I. - ATTRIBUTION DES DIFFERENTES RESONANCES

I.1. - P_3O

Le spectre couplé du P_3O fait apparaître des doublets au niveau des pics 5, 6, 6' et 7. La mesure des aires de ces pics, ainsi que la comparaison du spectre découplé avec celui du diphényle, permettent d'assimiler :



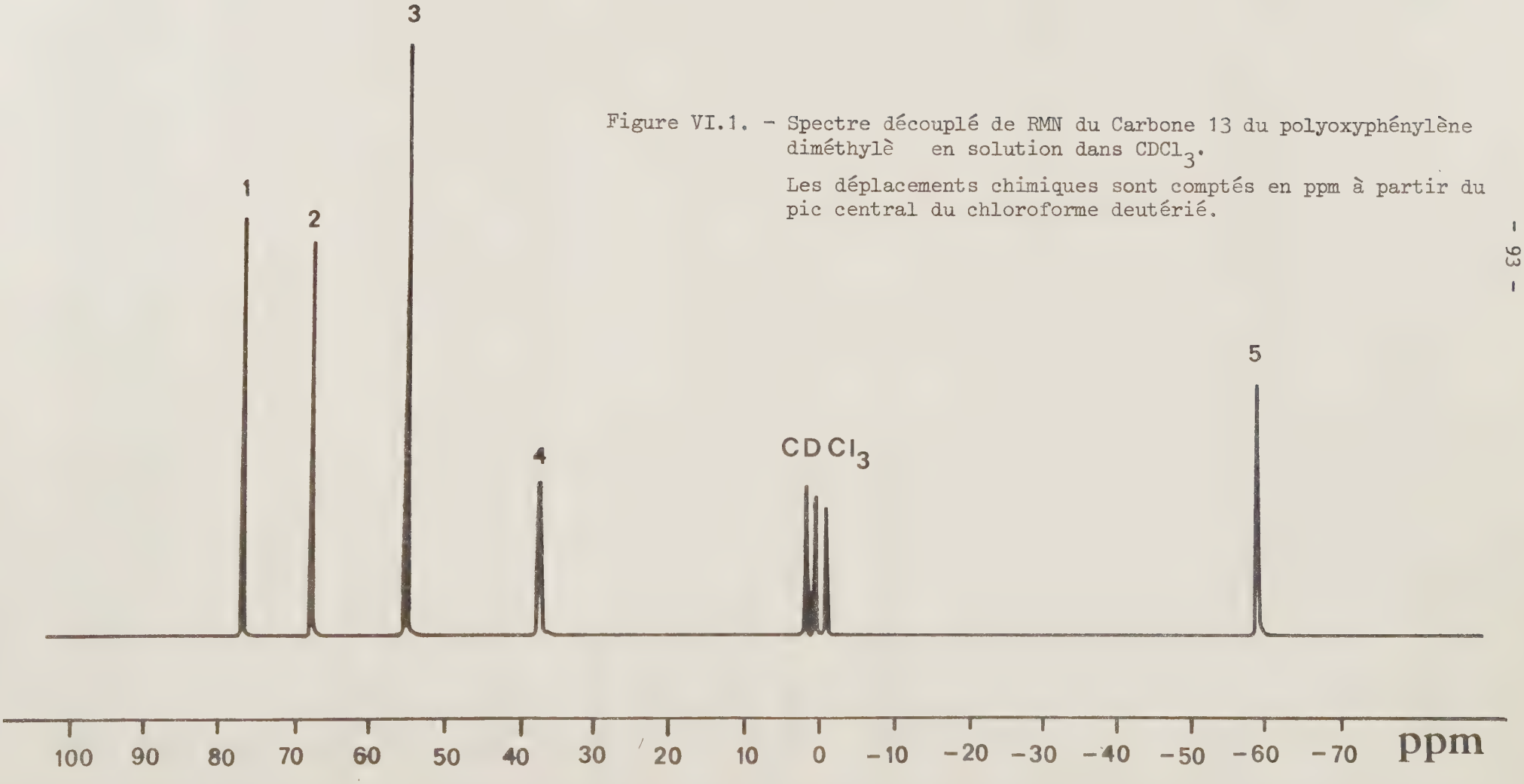
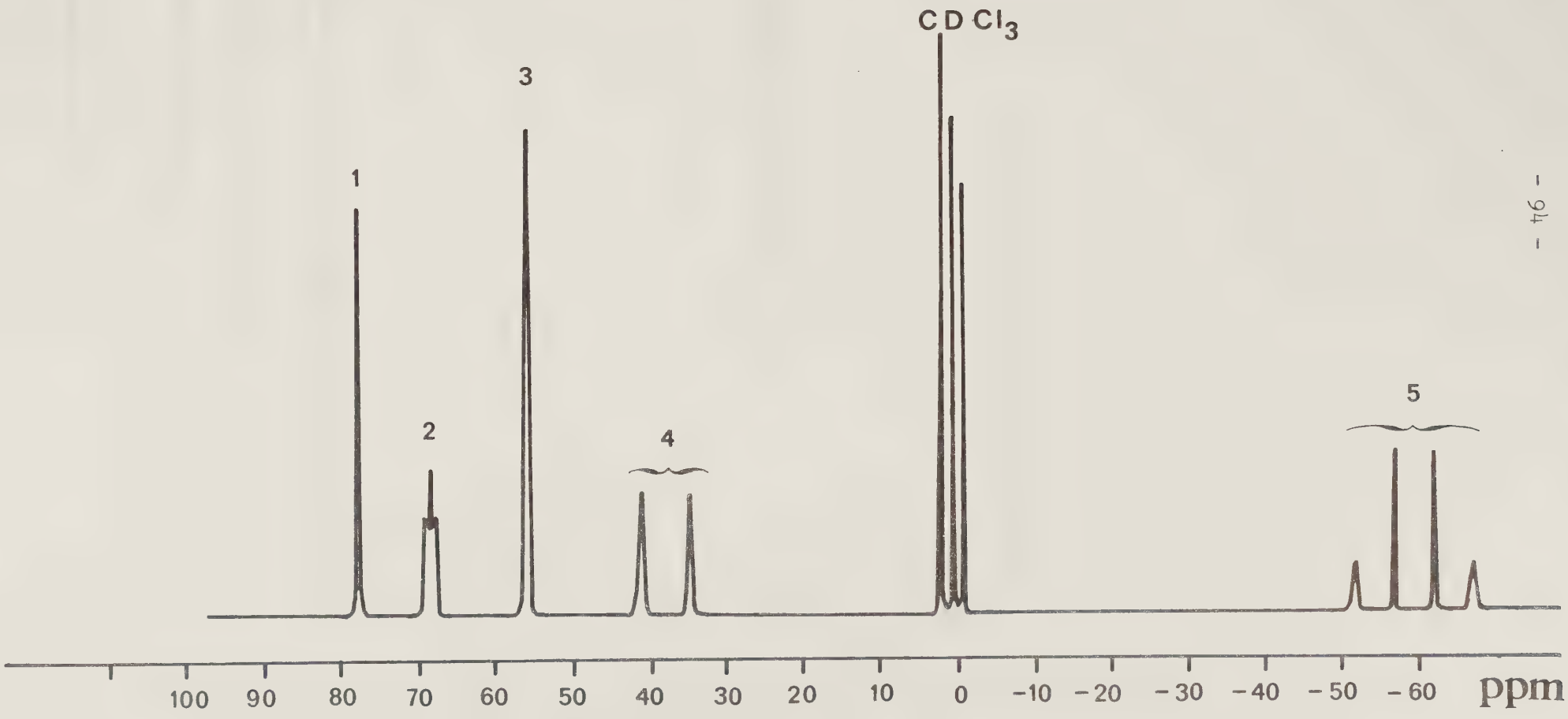


Figure VI.1. - Spectre découplé de RMN du Carbone 13 du polyoxyphénylène diméthylè en solution dans $CDCl_3$.

Les déplacements chimiques sont comptés en ppm à partir du pic central du chloroforme deutérié.

Figure VI.2. - Spectre couplé du polyoxyphénylène diméthylé en solution dans $CDCl_3$. Les déplacements chimiques sont comptés en ppm à partir du pic central du chloroforme deutérié



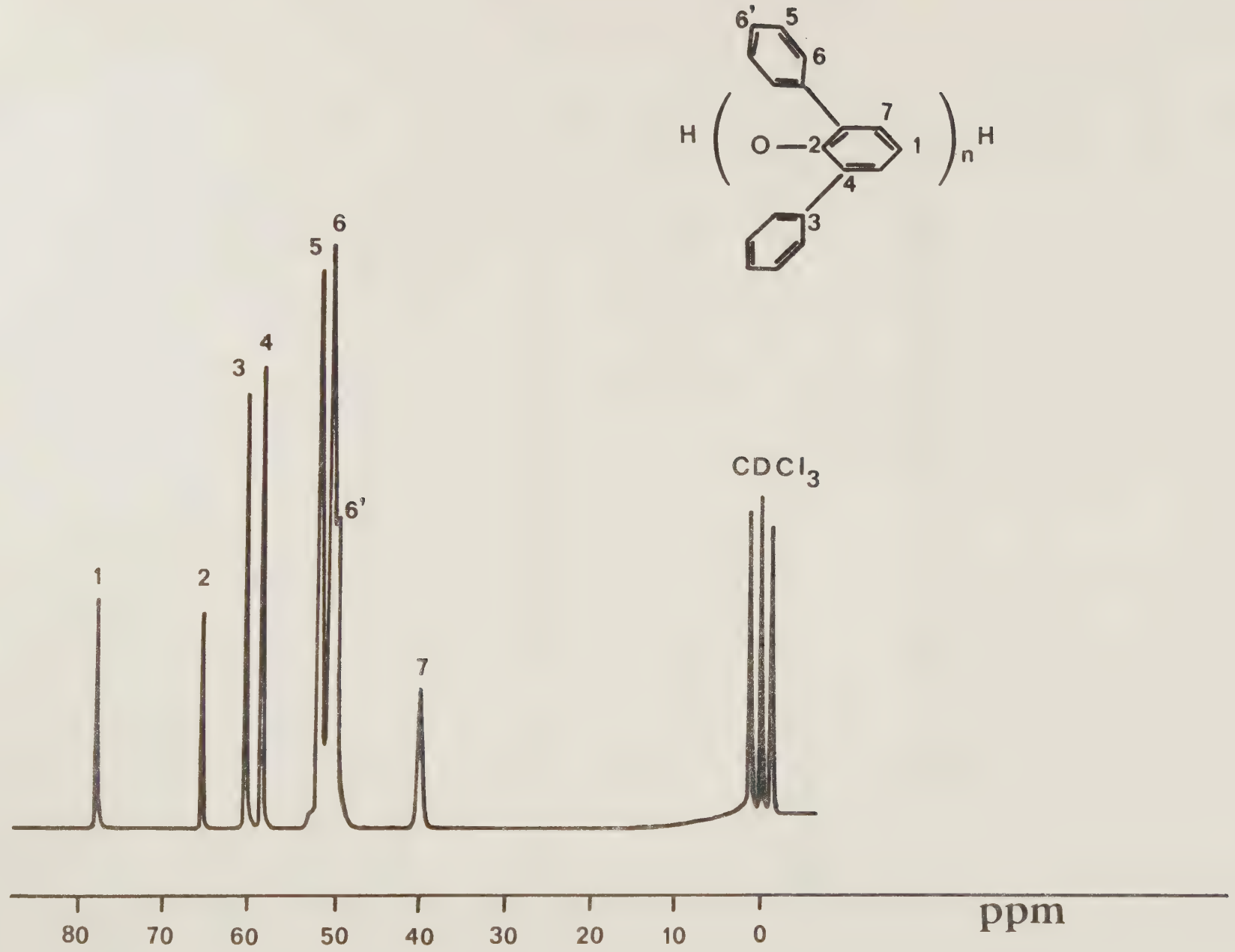
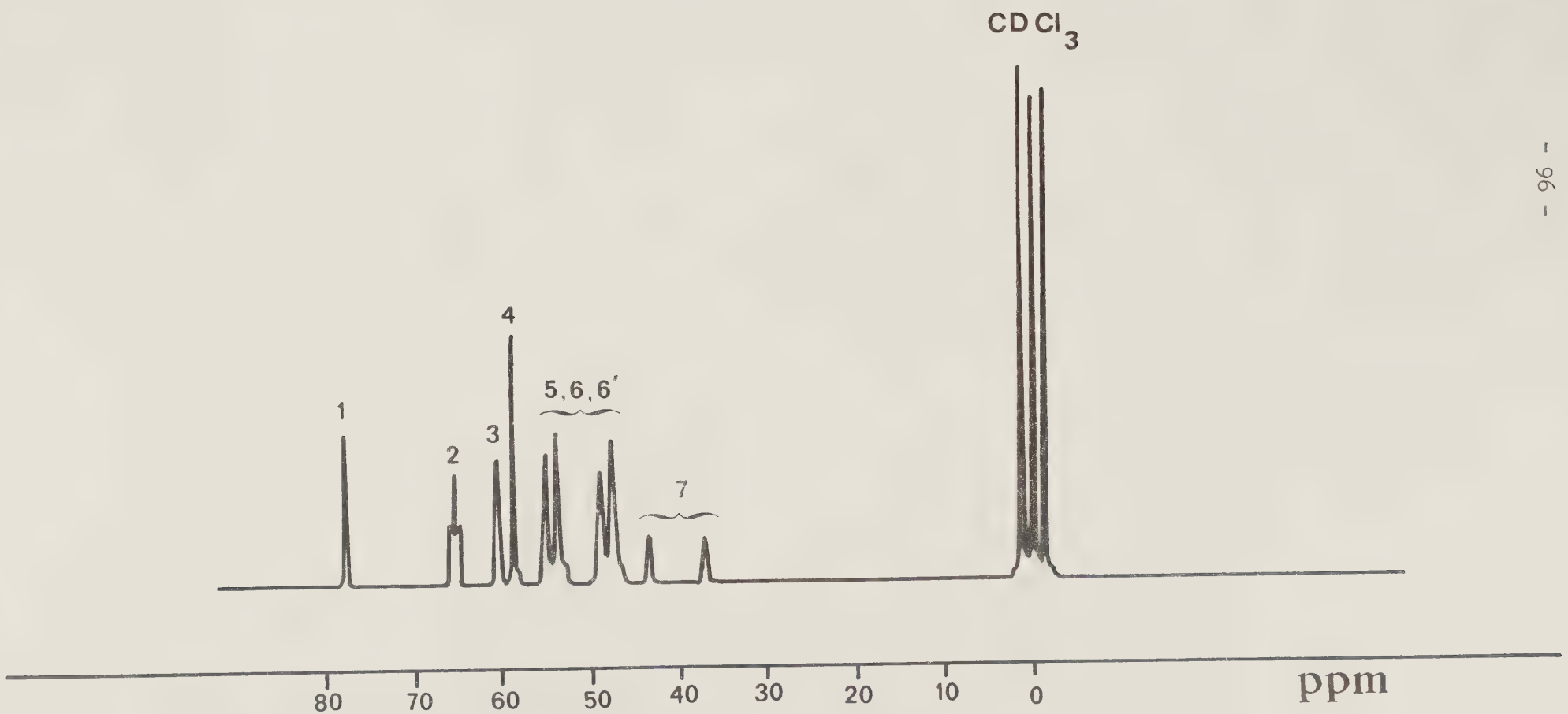


Figure VI.3. - Spectre découplé du polyoxyphénylène diphénylé en solution dans $CDCl_3$. Les déplacements chimiques sont comptés en ppm à partir du pic central du chloroforme deutérié

Figure VI.4. - Spectre couplé du polyoxyphénylène diphénylé en solution dans $CDCl_3$. Les déplacements chimiques sont comptés en ppm à partir du pic central du chloroforme deutérié

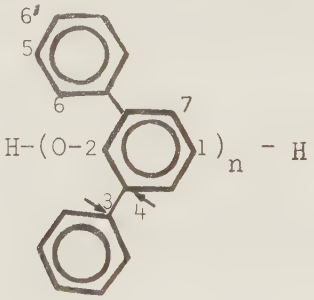


- la résonance 5 , avec le carbone en méta du cycle latéral
- la résonance 6 , avec celui en ortho,
- la résonance 6', avec celui en para,
- la résonance 7 , avec les carbones protonés du cycle principal.

Les pics 1 et 2 diffèrent par leur structure fine en triplet. La constante de couplage de la résonance 2 est en effet supérieure à celle de la résonance 1, et correspond à l'interaction avec les protons du cycle principal du carbone situé entre les deux substituants latéraux. Cette attribution est également justifiée par la valeur plus forte du temps de relaxation T_1.

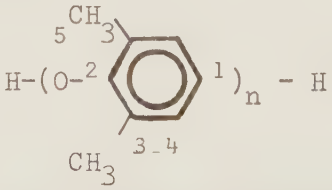
Enfin, le pic 4 se distingue du pic 3 par son déplacement chimique sensible à la proximité de l'atome d'oxygène.

Ces diverses attributions sont résumées dans la formule suivante :



I.2. - PMPO

Le spectre du PMPO a également été obtenu par WHITE [89]. Néanmoins, l'attribution faite par cet auteur pour les carbones adjacents aux atomes d'oxygène ne semble pas correcte. L'analogie de ce spectre avec celui du P_3O nous conduit à l'identification suivante qui revient à échanger les rôles des pics 1 et 2 :



II. - EFFET OVERHAUSER ET LARGEURS DE RAIE

Les atomes de carbone des deux polymères présentent un effet OVERHAUSER inférieur à la valeur maximale théorique. Cet abaissement a déjà été observé par SCHAEFER [83] pour plusieurs macromolécules relaxant néanmoins par des mécanismes purement dipolaires.

Pic	1	2	3	4	5
T_1 (secondes)	1,4	2,6	1,3	0,093 $\tau_R=5.6.10^{-10}s$	0,68
$T_2^{\star}=(\frac{1}{\pi\Delta})$(secondes)	0,26	0,26	0,26	0,044	0,005
NOE (max = 3)				1,6 $\tau_R=3.10^{-9}s$	

Tableau VI.1. - Temps de relaxation, largeurs de raie et effet OVERHAUSER mesurés pour une solution de PMPO dans $CDCl_3$ (10% g/cm^3) à 30°C

Pic	1	2	3	4	5	6	6'	7
T_1(s)	1,5	3,4	1,8	2,0	0,124	0,121	0,090 $\tau_R=5.8.10^{-10}s$	0,086
$T_2^{\star}=(\frac{1}{\pi\Delta})$(s)	0,26	0,17	0,15	0,26	0,052	0,052		0,026
NOE(max=3)					←------ 2,1----------→			1,6 $\tau_C=3.10^{-9}s$

Tableau VI.2. - Temps de relaxation, largeurs de raie et effet OVERHAUSER mesurés pour une solution de P_3O dans $CDCl_3$ (10% g/cm^3) à 30°C

De même, le temps de relaxation T_2, pour chaque carbone protoné, est toujours inférieur au temps de relaxation T_1 correspondant. En effet, on peut déduire de la largeur de raie Δ une borne supérieure pour T_2 par :

$$T_2 \leqslant \frac{1}{\pi\Delta} \times 1{,}5$$

Cette formule tient compte de l'incertitude dans la détermination de la largeur de raie ($\sim$ 0,5 Hz), et de l'inhomogénéité du champ magnétique estimée à partir du pic 1 qui présente, dans les spectres de chacun des deux polymères, la plus petite largeur de raie.

L'ensemble de ces mesures, qui met en évidence la non-validité de l'hypothèse du rétrécissement extrême, suggère l'existence de plusieurs temps de corrélation, et en particulier de mouvements lents tels que le couplage dynamique entre proton et carbone se trouve réduit.

III. - TEMPS DE RELAXATION SPIN-RESEAU

Les temps de relaxation T_1 des atomes de carbone du PMPO et du P_3O ont été mesurés à 25 MHz à différentes températures entre 30° et 70°C. Ils sont représentés sur les figures **VI.5** et **VI.6.**

III.1. - PMPO

Dans le cas du PMPO, les valeurs des temps de relaxation des différents carbones à une même température sont difficilement comparables entre elles d'un point de vue dynamique. En effet, seul le carbone en méta de l'oxygène est protoné et relaxe par un mécanisme particulièrement simple. Néanmoins, la rotation des groupements méthyle est mise en évidence par la valeur élevée du temps de relaxation correspondant, supérieure au triple du temps de relaxation des carbones protonés.

III.2. - P_3O

Les temps de relaxation du carbone en para du phényle substituant (6') et du carbone protoné (7) du cycle principal, qui présentent des mouvements identiques sont égaux. Les temps de relaxation des atomes en ortho et méta (5 et 6) du cycle latéral, égaux entre eux, sont supérieurs aux précédents, montrant ainsi la rotation propre de ce cycle autour de son axe binaire (figure **VI.6**).

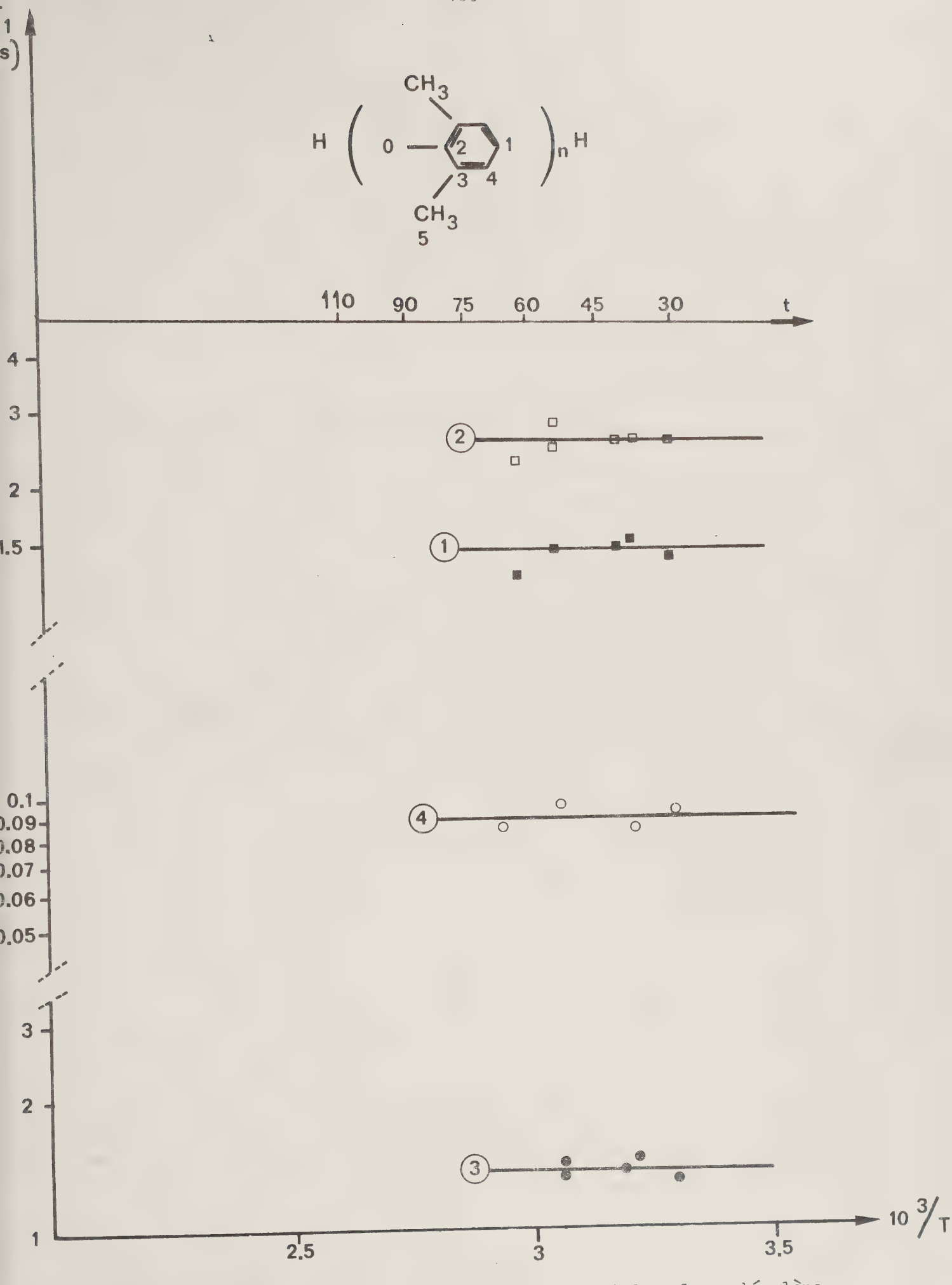


Figure VI.5. - Temps de relaxation T_1 des Carbones 13 du polyoxyphénylène diméthylé en solution dans $CDCl_3$, à 25, 15 MHz et diverses températures

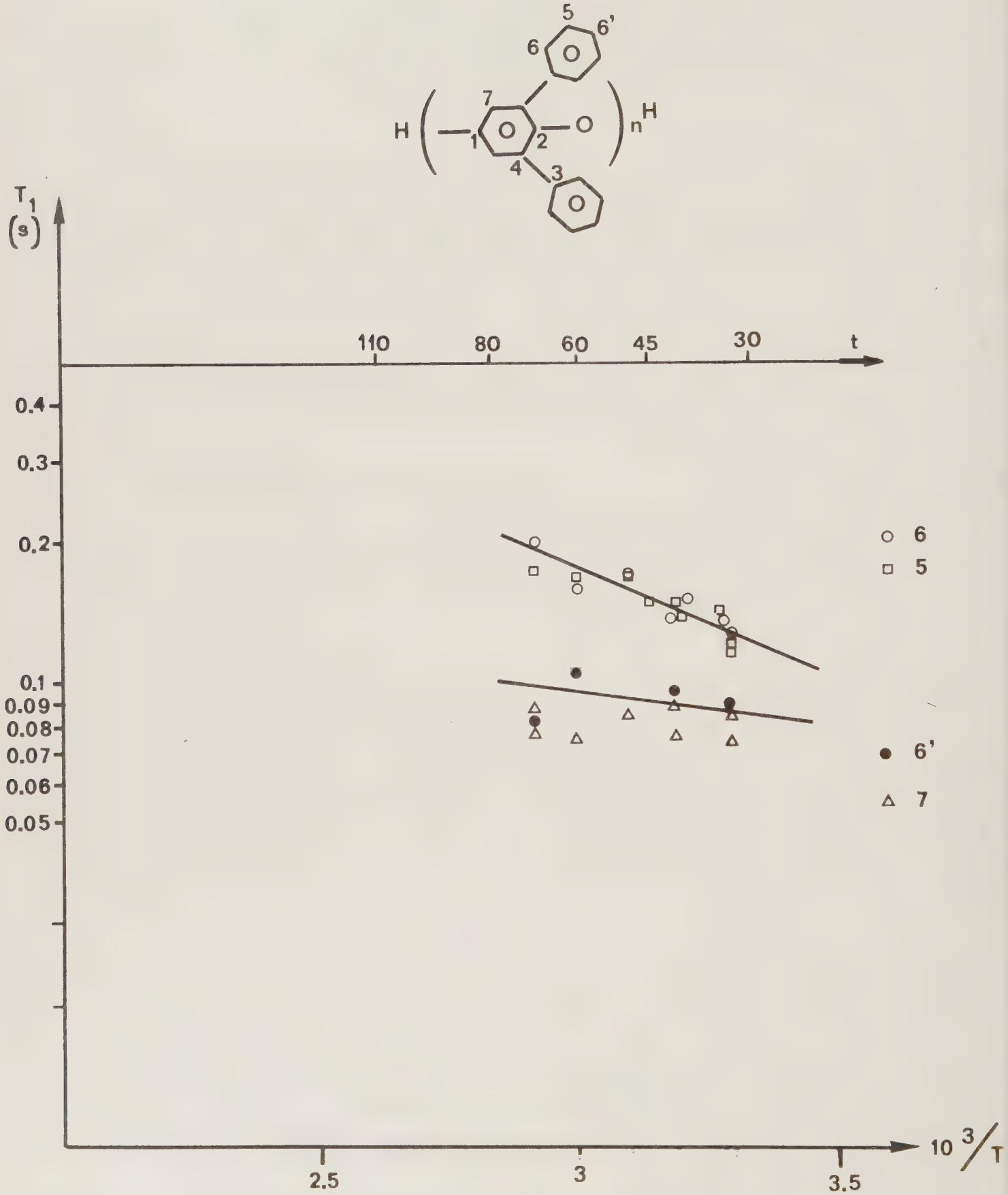


Figure VI.6. - Temps de relaxation T_1 des Carbones 13 du polyoxyphénylène diphénylé en solution dans $CDCl_3$, à 25, 15 MHz et diverses températures

III.3. - Influence de la température

L'évolution en fonction de la température des temps de relaxation des carbones du PMPO offre un caractère particulier (figure VI.5). Pour chacun des carbones aromatiques, T_1 garde une valeur sensiblement constante sur l'intervalle étudié. De même, la dépendance en température des temps de relaxation des carbones 6' et 7 du P_3O est faible (figure VI.6). Elle est plus marquéedans le cas des carbones 5 et 6. Ces premiers résultats suggèrent une énergie mise en jeu par le mouvement de réorientation d'ensemble peu importante et inférieure à celle qui correspond aux oscillations des phényles latéraux autour de leur axe binaire.

Afin de vérifier que la faible variation en fonction de la température des temps de relaxation des deux polymères reflète effectivement un comportement dynamique précis et ne résulte pas de la superposition de processus d'énergies d'activation très différentes de celles qui apparaissent dans ces mesures, nous avons effectué des déterminations similaires sur le P_3O à 15 et 62,8 MHz. De plus, pour élargir la gamme des températures étudiées, nous avons remplacé dans les expériences à 25 MHz, le chloroforme deutérié par du **tétrachloro-1,1,2,2 éthane**. Enfin, dans le cas du PMPO, la R.M.N. haute résolution du proton permettant de distinguer les protons aromatiques de la chaîne principale des groupes méthyle latéraux, nous avons réalisé des mesures sélectives à 60, 100 et 250 MHz. La figure VI.7 montre que, entre 30° et 60°, les temps de relaxation T_1 à 100 MHz de ces deux groupes de protons ne sont pas affectés par une augmentation de température. Les résultats obtenus aux autres fréquences d'observation, tant en proton, qu'en Carbone 13 sont comparables : dans tous les cas envisagés, la dépendance des temps de relaxation des carbones protonés de la chaîne principale du P_3O d'une part, et des protons aromatiques du PMPO d'autre part, est du même ordre que celles qui sont reportées sur les figures VI.5, 6 et 7. Il n'est donc pas possible de distinguer dans cette zone de fréquence plusieurs processus distincts de relaxation.

L'ensemble de ces résultats, caractérisés par une faible influence de la température sur les temps de relaxation T_1, suggère une grande facilité de mouvement du polymère en accord avec les calculs d'énergie conformationnelle effectués au chapitre II. Dans le cas du PMPO, la figure II.5 montre en effet l'existence de barrières de potentiel élevées séparant les isomères conformationnels, mais aussi de larges plages de très faible énergie entourant chaque conformation d'équilibre. La relaxation longitudinale T_1 traduirait donc les oscillations du polymère autour de ses positions stables et non ses changements de conformation. L'amplitude de ces oscillations est évaluée à environ $\pm$ 30° pour

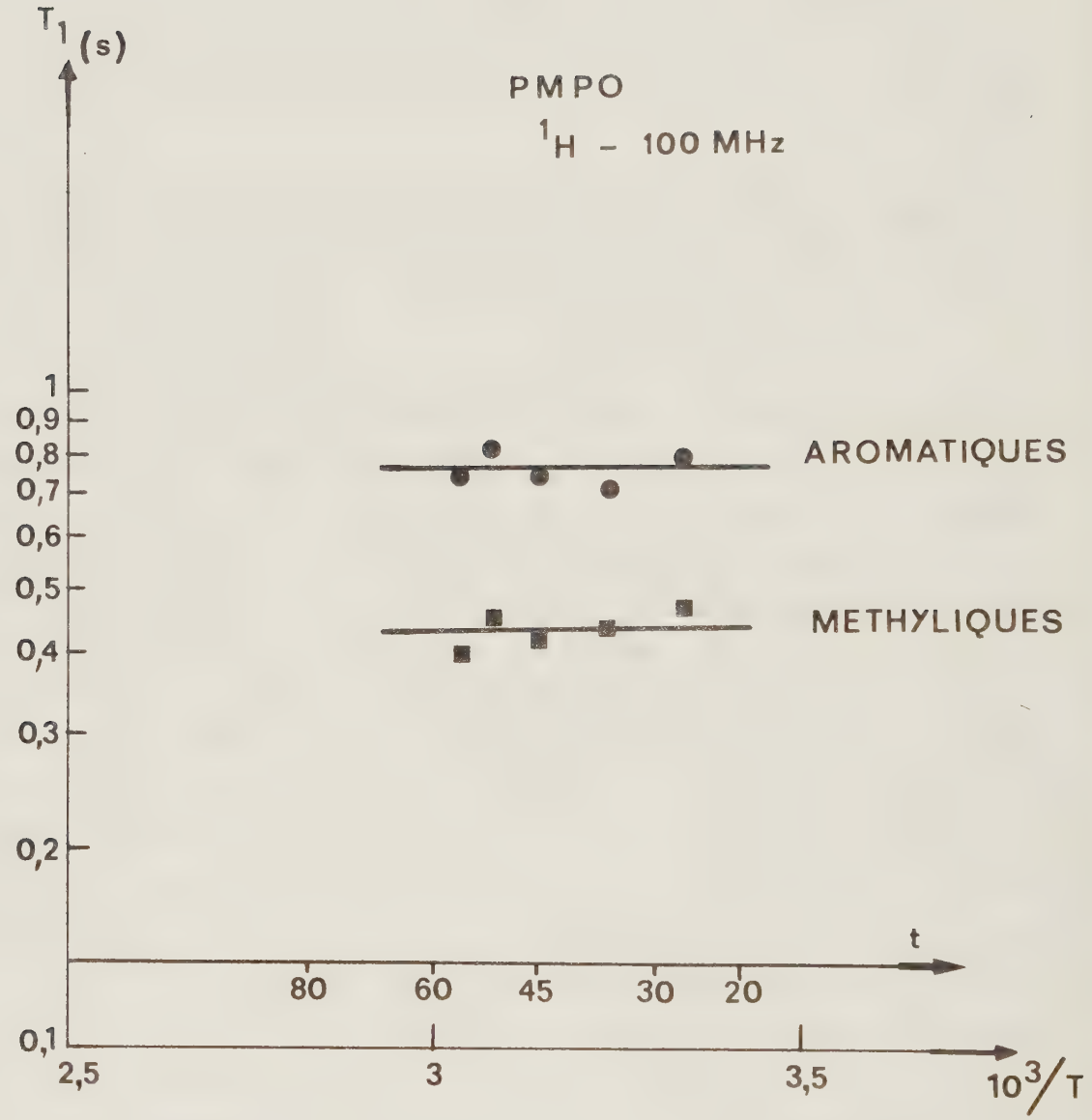


Figure VI.7. - Temps de relaxation T_1 des protons du polyoxyphénylène diméthylé en solution dans $CDCl_3$ à 100 MHz et diverses températures.

chacun des angles de rotation interne. Cette conclusion est confirmée par des mesures du temps de relaxation $T_{1\rho}$, effectuées par SCHAEFER [90] sur le PMPO à l'aide de la méthode de l'angle magique. Ces expériences conduisent à des fréquences de l'ordre de 10^4 hertz pour les changements de conformation de ce composé. Des mouvements aussi lents à l'échelle moléculaire ne peuvent donc intervenir dans la relaxation longitudinale T_1. Ils peuvent par contre participer à la relaxation transversale T_2, ce qui expliquerait les largeurs de raie faibles observées précédemment.

De même, dans le cas du P_3O, le rapprochement des résultats expérimentaux avec les calculs d'énergie conformationnelle (figure II.4) montre que la relaxation peut provenir d'oscillations autour des positions d'équilibre de l'ordre de $\pm 25°$ pour chacun des angles de rotation interne.

IV. - EVALUATION DES TEMPS DE CORRELATION

Afin de préciser les conclusions déduites qualitativement dans le paragraphe précédent, nous avons calculé les temps de corrélation de rotation de la chaîne principale d'abord à l'aide du modèle isotrope, puis avec celui de la réorientation anisotrope.

IV.1. - Utilisation du modèle isotrope

L'étude de l'effet OVERHAUSER et des largeurs de raie a souligné l'existence de plusieurs temps de corrélation.

Néanmoins, en supposant la relaxation purement dipolaire $^{13}C - ^{1}H$, ce qui a été vérifié par SCHAEFER [84] pour plusieurs polymères, on peut obtenir une estimation de la valeur centrale τ_R des temps de corrélation de rotation correspondant aux mouvements rapides qui favorisent la relaxation T_1, en utilisant la formule (IV.39) dérivée par ALLERHAND [50] pour une réorientation isotrope. Les valeurs des temps de corrélation τ_R ainsi calculées pour chacun des deux polymères à 30°C et 25 MHz sont reportées dans les tableaux (VI.1) et (VI.2).

Si nous supposons que les trois densités spectrales qui figurent dans la formule (IV.39) présentent une variation identique en fonction de la température, le même calcul montre que l'énergie d'activation apparente du mouvement de réorientation est de moins de 0,5 kcal/mole pour le PMPO et d'environ 1 kcal/mole pour le P_3O (figure VI.8).

Dans le cas de ce dernier polymère, la formule de WOESSNER [53] permet d'estimer les temps de corrélation τ_G de la rotation des cycles latéraux

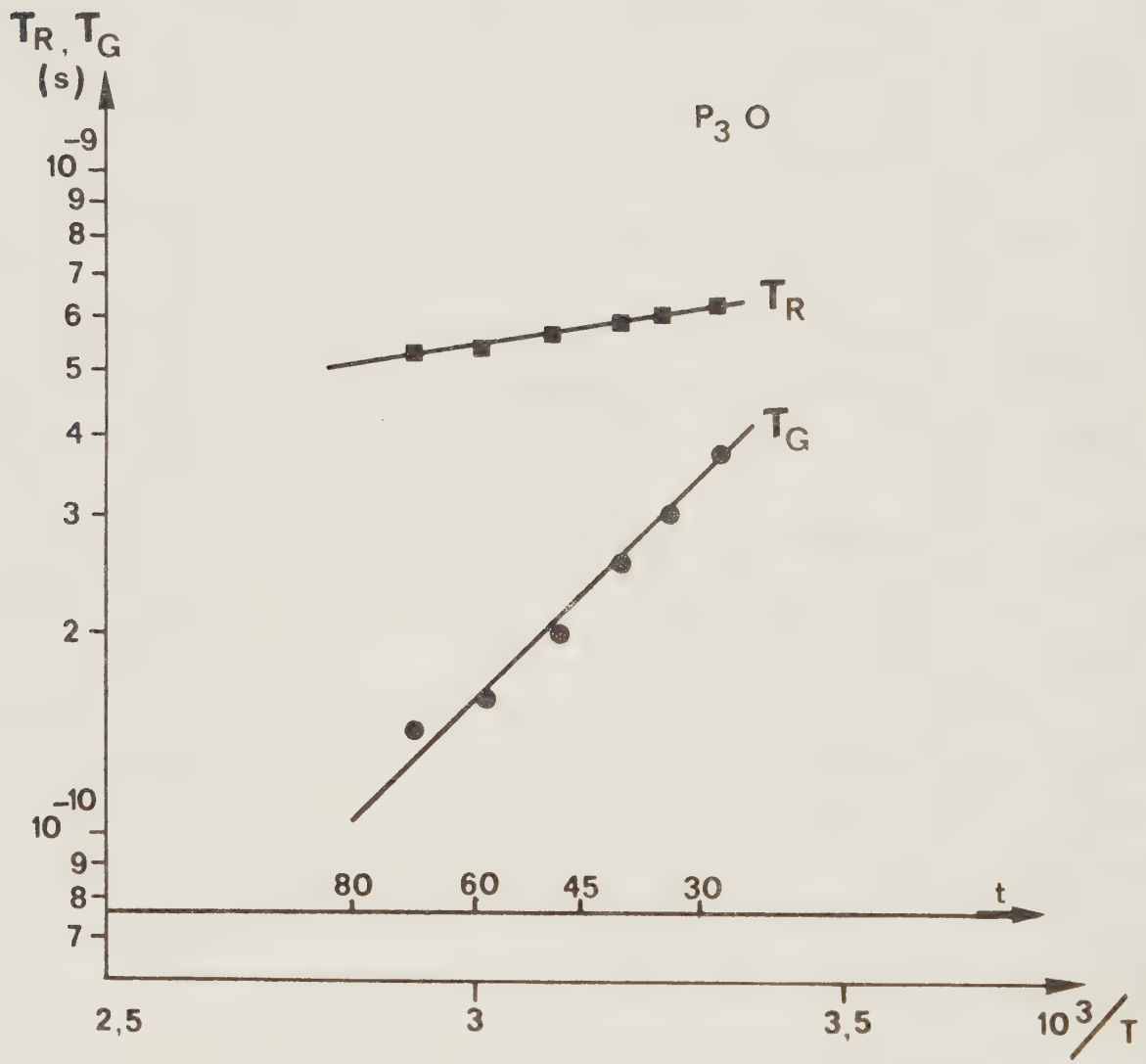


Figure VI.8. - Temps de corrélation des vecteurs $^{13}C - ^{1}H$ calculés à partir des temps de relaxation du polyoxyphénylène diphénylé à 25, 15 MHz, à l'aide du modèle isotrope (τ_R) et de la formule de WOESSNER (τ_G).

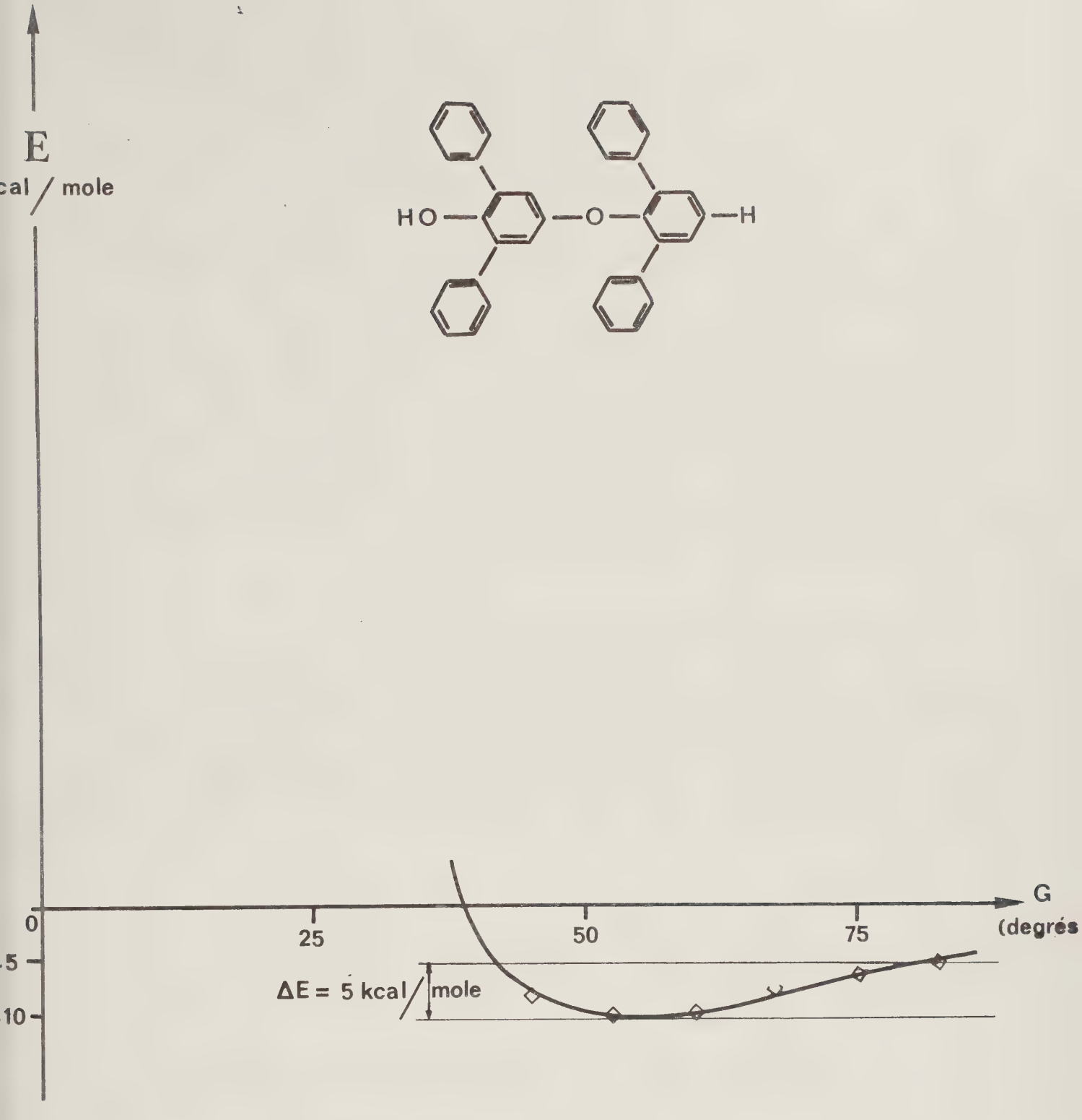


Figure VI.9. - Variation de l'énergie conformationnelle E du modèle du polyoxyphénylène diphénylé en fonction de l'angle G.

autour de leur axe binaire (figure VI.8). Les valeurs de τ_G ainsi calculées ne peuvent être considérées comme exactes car le modèle utilisé est celui d'une rotation libre et non d'un mouvement dans un puits de potentiel. Néanmoins, l'énergie d'activation de 5 kcal/mole, déduite de la variation de ce temps de corrélation τ_G avec la température, est significative : si G est l'angle entre le plan du cycle principal et celui d'un cycle substituant, elle peut être attribuée à une rotation d'environ $\pm$ 20° autour d'une position d'équilibre à G = 60° (figure VI.9).

Un calcul analogue effectué à partir des largeurs de raie et de la mesure de l'effet OVERHAUSER à l'aide des formules (IV.40) et (IV.41) montre que la valeur moyenne des temps de corrélation qui affectent la relaxation T_2 est d'environ 3.10^{-9} s. Ces deux estimations différentes du temps de corrélation τ_R, auxquelles pourraient s'ajouter également les valeurs déduites des mesures aux autres fréquences d'analyse, montrent que le modèle isotrope ne représente que partiellement la relaxation de ces molécules.

IV.2. - Utilisation du modèle anisotrope

Pour rendre compte de façon plus complète de l'ensemble des résultats expérimentaux, nous avons considéré le modèle de mouvement anisotrope décrit par un ellipsoïde symétrique. Le tableau (VI.3) souligne l'accord satisfaisant entre les diverses grandeurs mesurées par relaxation du Carbone 13 à 50°C, et celles que l'on peut obtenir à l'aide des paramètres suivants :

$$\cos^2 \alpha = 0{,}7 \quad , \quad \sigma = R_1/R_2 = 150$$

$$\tau_A = 10^{-8} \text{ secondes}$$

$$\tau_B = 3{,}9.10^{-10} \text{ secondes}$$

$$\tau_C = 10^{-10} \text{ secondes}$$

Dans ces conditions, la fonction d'auto-corrélation décrit :

$$G(t) = 0{,}303\ e^{-t/\tau_A} + 0{,}630\ e^{-t/\tau_B} + 0{,}068\ e^{-t/\tau_C}$$

Les mêmes valeurs des temps de corrélation τ_A, τ_B, τ_C peuvent également réfléter approximativement la relaxation des protons aromatiques du PMPO.

	Carbone 13 Carbone 4 du PMPO , Carbone 7 du P_3O					Proton Protons aromatiques du PMPO	
	T_1 (s) 15 MHz	T_1 (s) 25 MHz	T_1 (s) 62,8 MHz	NOE 25 MHz	T_2 (s) 25 MHz	$\frac{T_1 \text{ 100 MHz}}{T_1 \text{ 60 MHz}}$	$\frac{T_1 \text{ 250 MHz}}{T_1 \text{ 100 MHz}}$
Grandeurs mesurées à 50°	0,055	0,090	0,17	1,9	0,046 à 0,060	1,6	2,3
ellipsoïde $\cos^2 \alpha = 0,7$ $\tau_c = 10^{-10}$ s $\sigma = 150$	0,055	0,086	0,18	1,95	0,045	1,3	1,9

Tableau VI.3. - Comparaison entre les mesures à diverses fréquences à 50° dans le chloroforme et les valeurs calculées à l'aide du modèle anisotrope de l'ellipsoïde.

Si l'on admet que ces différents paramètres ne sont que peu modifiés par une variation de la température, ainsi que le suggère l'ensemble des résultats expérimentaux, la valeur sensiblement constante des temps de relaxation T_1 des carbones du PMPO à 25 MHz montre que les résultats acquis à l'aide du modèle isotrope sont immédiatement transposables à ce dépouillement plus complet: l'énergie d'activation est trop faible pour permettre un changement de conformation. Il est plus délicat de conclure dans le cas du P_3O : la faible variation des temps de relaxation T_1 des carbones entre 30° et 60°C à 25 MHz correspond néanmoins à une énergie d'activation de 4 à 5 kcal/mole lorsque l'on utilise le modèle de l'ellipsoïde. Cette valeur devient alors compétitive avec celles qu'exigent aussi bien les changements de conformation de ce composé que leurs oscillations autour des positions stables.

CONCLUSION

De l'analyse précédente il ressort que dans les solutions de polyoxyphénylène diméthylé, la relaxation magnétique nucléaire T_1 reflète les mouvements du polymère autour de ses positions d'équilibre et non les changements conformationnels. Dans le cas du polyoxyphénylène diphénylé, il est plus difficile de conclure. Néanmoins la rotation interne du cycle latéral a été mise en évidence.

CHAPITRE VII -

ETUDE PAR RELAXATION MAGNETIQUE NUCLEAIRE DES MOUVEMENTS INTRAMOLECULAIRES DANS LE POLYSTYRENE EN SOLUTION

L'objet des chapitres qui vont suivre est d'analyser en termes de mouvements intramoléculaires les résultats obtenus sur diverses solutions de polystyrène et de polystyrènes monosubstitués à l'aide de plusieurs techniques de résonance : écho de spin, R.M.N haute résolution à 2 fréquences d'analyse différentes : 60 et 100 MHz dans le cas du proton, 15 et 25 MHz dans celui du Carbone 13.

A partir de telles expériences, il est possible de calculer des temps de corrélation et des énergies d'activation apparentes. La variation de ces caractéristiques dynamiques en fonction de la fréquence d'observation reflètera la distribution en fréquence des mouvements moléculaires qui participent à la Relaxation Magnétique Nucléaire.

L'étude en fonction du poids moléculaire du polymère dissous fera apparaître le nombre de motifs monomères qui interviennent dans la définition des temps de relaxation. L'introduction d'un substituant, soit en alpha de la chaîne principale, soit sur l'un des sites du cycle benzénique latéral montrera l'influence d'un groupement plus ou moins volumineux sur les différents mouvements qui auront pu être identifiés, qu'il s'agisse de la réorientation segmentaire, ou de la rotation interne des noyaux phényle.

Description des échantillons

Les solutions de polystyrène ont été préparées à partir de polystyrène commercialisé par PRESSURE CHEMICAL COMPANY, et produit selon les techniques du MELLON INSTITUTE. La polymolécularité du polymère ainsi obtenu est comprise entre 1,06 et 1,10 [91], ainsi que le montre le tableau VII.1.

Tableau VII.1. - Polymolécularité des polystyrènes fournis par PRESSURE CHEMICAL COMPANY

$\overline{M_w}$	600	2100	4000	10000	37000	110000	200000
$\overline{M_w}/\overline{M_n}$	1,06	1,10	1,10	1,06	1,06	1,06	1,06

Le polystyrène est séché pendant 24 heures à 60°C; les échantillons sont ensuite soigneusement dégazés pour les mesures en proton, et les tubes scellés sous vide secondaire.

Les différentes études par R.M.N. du polystyrène ont été effectuées dans l'hexachlorobutadiène à une concentration de 10% en poids. Des essais à 6% et 3% ont montré que le temps de relaxation T_2 est une fonction décroissante de la concentration en polymère. Toutefois, seules les expériences à 10% permettent une analyse plus fine du signal R.M.N.

I. - MISE EN EVIDENCE DU MOUVEMENT SEGMENTAIRE

I.1. - Analyse des résultats obtenus par écho de spin à 60 MHz

Les mesures effectuées par écho de spin à 60 MHz sur des solutions de polystyrène mettent en évidence deux temps de relaxation spin-réseau T_1, et deux temps de relaxation spin-spin T_2 ; après une impulsion de 180°, l'aimantation longitudinale M_L de l'ensemble des protons du polystyrène ne présente pas un retour exponentiel simple vers sa valeur d'équilibre M_o. La courbe suivie peut être analysée comme une somme de deux exponentiellesdont l'équation s'écrit :

$$M_o - M_L = 2(M_{ar_o} e^{-t/T_{1ar}} + M_{al_o} e^{-t/T_{1al}})$$

De même, la décroissance dans le temps de l'aimantation transversale M_T résultante au cours d'une séquence de MEIBOOM-GILL apparaît comme la somme de deux exponentielles caractérisées par des temps $T_{2_{ar}}$ et $T_{2_{al}}$ et affectées des mêmes coefficients M_{ar_o} et M_{al_o} :

$$M_T = M_{ar_o} e^{-t/T_{2ar}} + M_{al_o} e^{-t/T_{2al}}$$

Ce phénomène ne peut s'expliquer par un effet solide [92, 93] lié à des inhomogénéités locales de concentration en polymère. Il a été observé précédemment par CONNOR [75] et correspond à la présence simultanée dans le polystyrène de deux catégories de protons non couplés, ayant des temps de relaxation différents. Cette hypothèse est justifiée par le fait que, pour toutes les mesures effectuées, le rapport $\frac{M_{ar_o}}{M_{ar_o} + M_{al_o}}$ est constant et approximativement égal à 0,62. Ce rapport est

précisément celui du nombre de protons aromatiques au nombre total de protons du polystyrène. Des mesures sélectives des temps de relaxation T_1 à 60 et 100 MHz (figure VII.9) vérifient cette identification. Dans des conditions expérimentales différentes, BOVEY [74] avait également montré que les protons aromatiques relaxaient plus lentement que les protons aliphatiques.

Afin de séparer la contribution de chacun de ces deux groupes de protons, nous avons procédé à la décomposition en deux exponentielles des courbes d'évolution de l'aimantation en fonction du temps :

- par une méthode graphique pour l'aimantation longitudinale
- par un calcul des moindres carrés pour l'aimantation transversale.

Les protons aromatiques sont caractérisés par des temps de relaxation $T_{1_{ar}}$ et $T_{2_{ar}}$, les aliphatiques par des temps $T_{1_{al}}$ et $T_{2_{al}}$.

I.2. - Influence de la masse moléculaire

La figure VII.1 représente l'évolution des temps de relaxation spin-spin $T_{2_{al}}$ et $T_{2_{ar}}$ du polystyrène en solution en fonction de la masse molécule $\overline{M_w}$ à deux températures, 100° et 120°C, choisies dans une zone voisine du rétrécissement extrême.

A partir d'une masse moléculaire de 4000, les temps de relaxation des protons aromatiques gardent, à chacune des deux températures considérées, une valeur constante. Ils sont donc, quelle que soit la masse moléculaire de l'échantillon, animés de mouvements identiques qui se stabilisent lorsque la longueur de la chaîne atteint 40 unités monomères. Dans le cas des protons aliphatiques, ce mouvement segmentaire se manifeste également, mais son effet ne se fait sentir que pour une masse moléculaire supérieure à 10.000. Un résultat analogue a également été mis en évidence par BULLOCK [94] et ALLERHAND [79] à l'aide de techniques différentes : la R.P.E. et la R.M.N du Carbone 13.

Dans la suite de notre travail, nous nous intéresserons particulièrement aux composantes du mouvement segmentaire en fixant notre attention sur un échantillon de masse élevée: le polystyrène de masse 200.000.

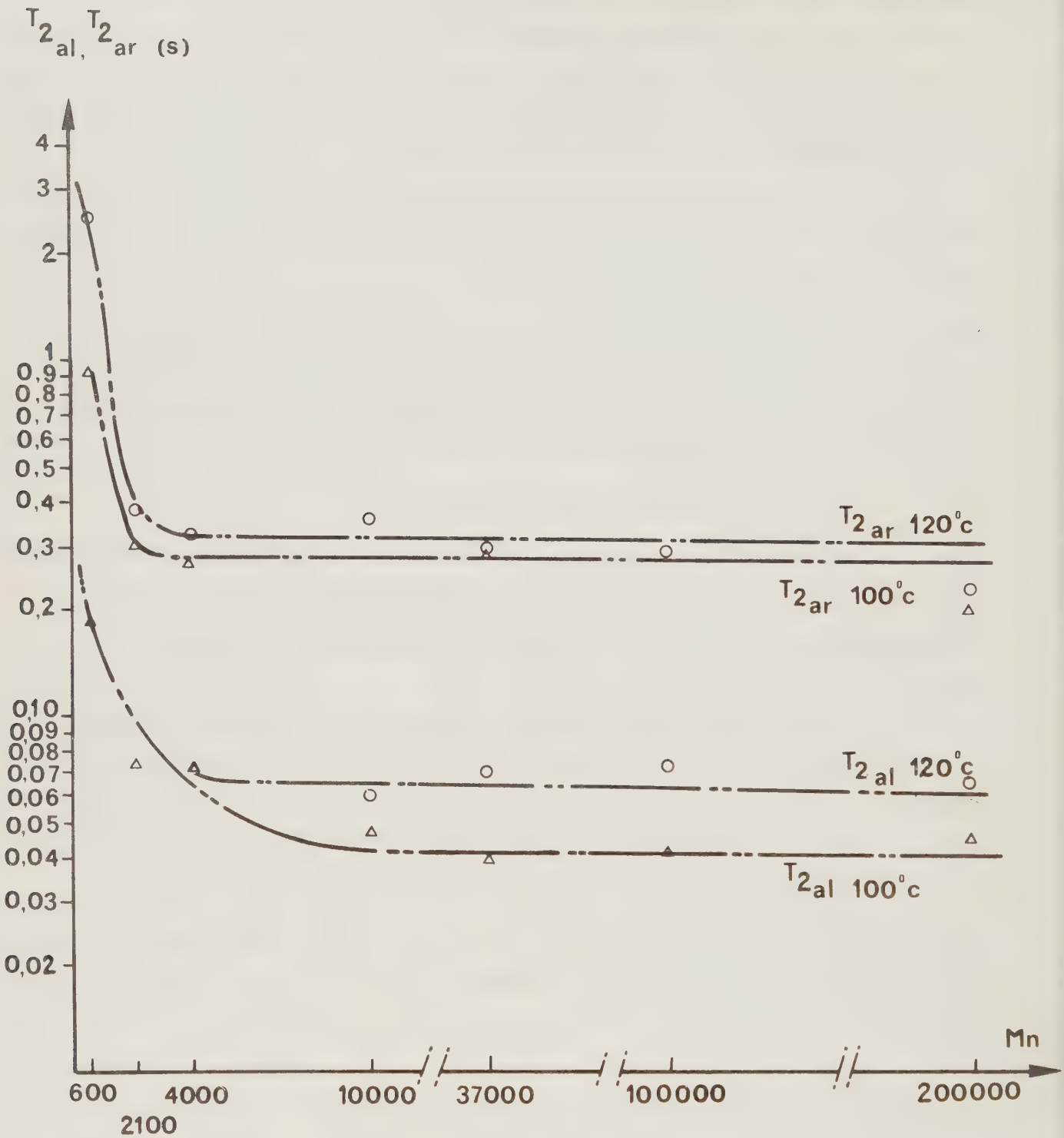


Figure VII.1. - Evolution, en fonction de la masse moléculaire, des temps de relaxation T_{2ar} et T_{2al}, mesurés par écho de spin à 60 MHz, du polystyrène en solution (10% g/g) dans l'hexachlorobutadiène, à 100° et 120°C.

II. - MISE EN EVIDENCE DE LA ROTATION INTERNE DES CYCLES BENZENIQUES ET ETUDE DES MOUVEMENTS DE LA CHAINE PRINCIPALE

II.1. - Etude du polystyrène 200.000 par la R.M.N. du Carbone 13

La dépendance en fonction de la température des temps de relaxation T_1 des carbones aromatiques et du carbone en alpha du cycle benzénique d'un échantillon de polystyrène 200.000 est reportée sur les figures VII.2 et VII.3. Le carbone méthylénique dont le déplacement chimique est fortement stéréosensible ne donne pas lieu à une information suffisamment précise. La valeur de l'effet OVERHAUSER, mesurée à 60°C et 25 MHz, est de 2,0, alors que le maximum théorique est de 3.

A 25 MHz, les temps de relaxation des carbones situés en ortho et méta du cycle benzénique présentent en fonction de la température une évolution parallèle à celle du carbone para, et les valeurs absolues des temps de relaxation des trois atomes sont très peu différentes .

A 15 MHz, au contraire, les temps de relaxation de ces mêmes atomes, qui sont égaux à 40°C, se différencient lorsque la température augmente. L'abaissement de la fréquence d'observation met donc en évidence un mouvement propre aux carbones ortho et méta. De la même façon, l'écart constaté entre les valeurs des temps de relaxation des différents carbones aromatiques du polystyrène mesurés par ALLERHAND [79] avait été interprété par STOCKMAYER [86] en termes d'oscillations du noyau phényle autour de l'axe $C_\alpha - C_{para}$.

Ces résultats peuvent être schématisés sur le diagramme VII.4, en considérant, dans une première approximation deux mouvements :

- le mouvement lent (1) de rotation interne des cycles benzéniques ressenti par les carbones ortho et méta
- le mouvement plus rapide (2) de réorientation auquel sont soumis tous les atomes.

A 15 MHz la relaxation des carbones ortho et méta est dominée par le mouvement lent (1) . A 25 MHz, l'influence de (1) est très faible. La relaxation de ces atomes est alors gouvernée, de même que celle des carbones α et para, par le mode (2) plus rapide. Cependant la variation du temps de relaxation T_1 des carbones α et para avec la fréquence d'analyse laisse supposer qu'il n'y a pas un mais plusieurs modes rapides qui contribuent à la réorientation d'ensemble.

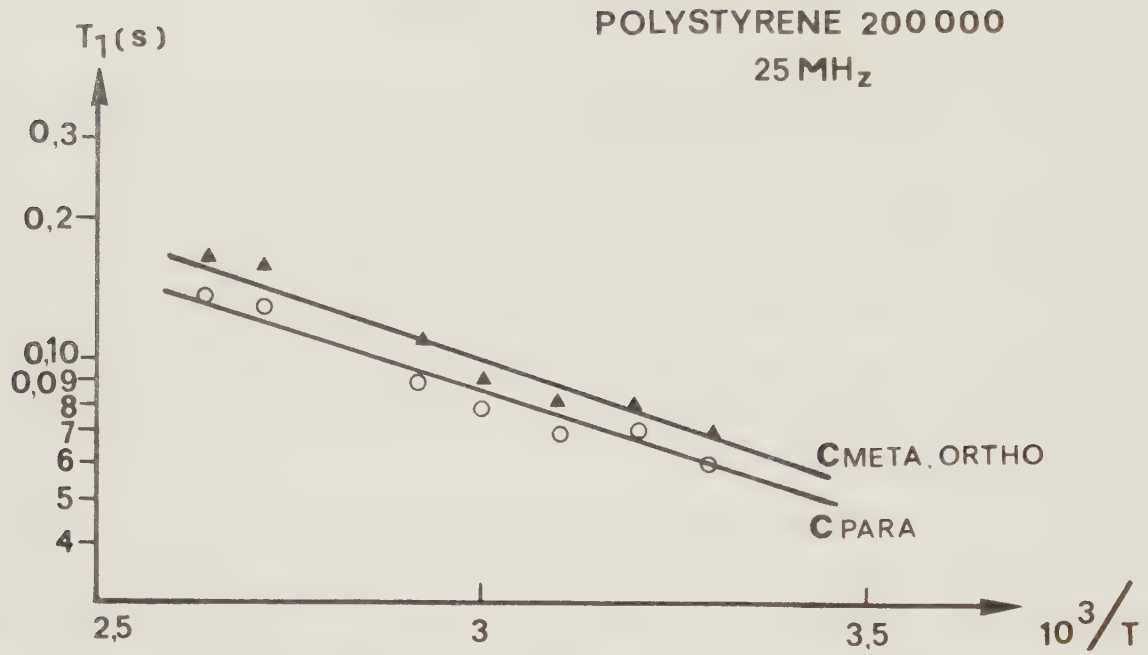


Figure VII.2. - Evolution en fonction de la température des temps de relaxation T_1 à 25 MHz des carbones du polystyrène en solution (10% g/g) dans l'hexachlorobutadiène.

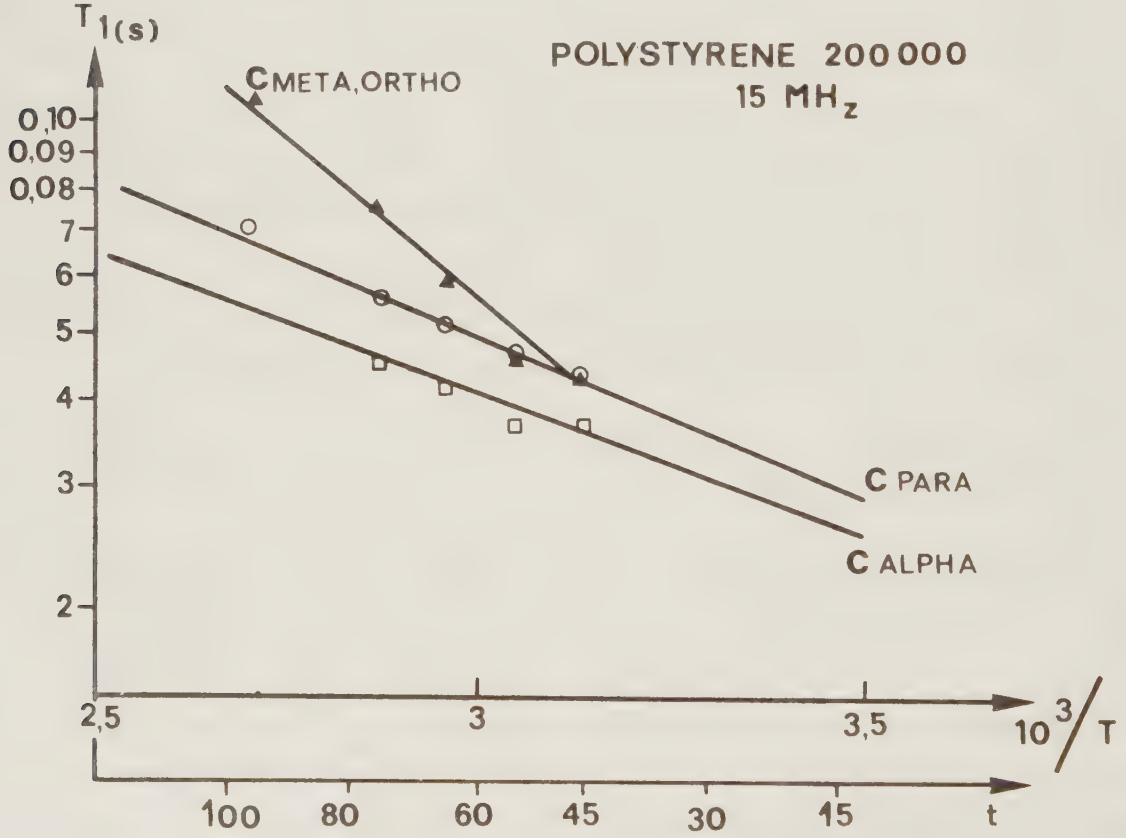


Figure VII.3. - Evolution en fonction de la température des temps de relaxation T_1 à 15 MHz des carbones du polystyrène en solution (10% g/g) dans l'hexachlorobutadiène.

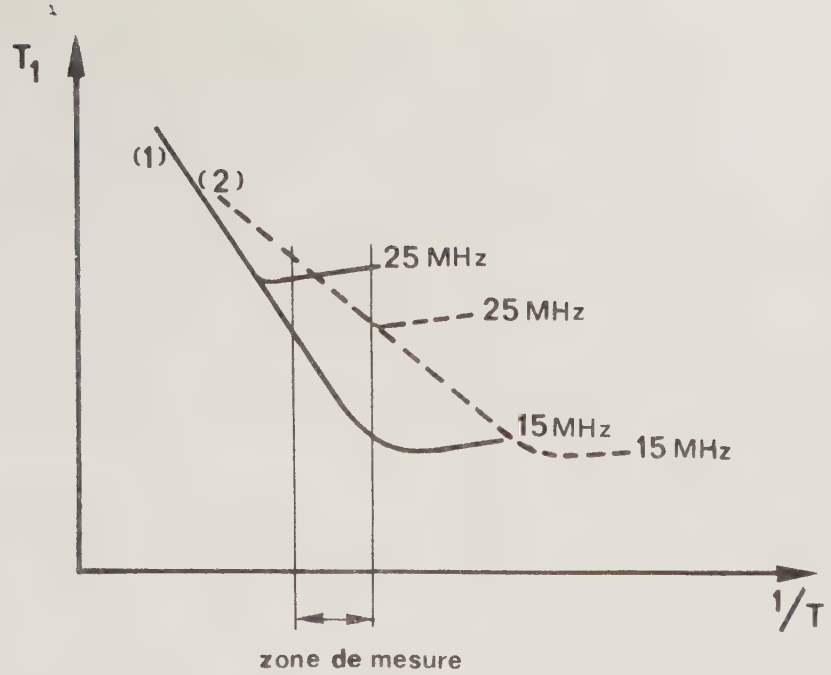


Figure VII.4. - Schématisation des résultats à l'aide de deux mouvements distincts (1) et (2).

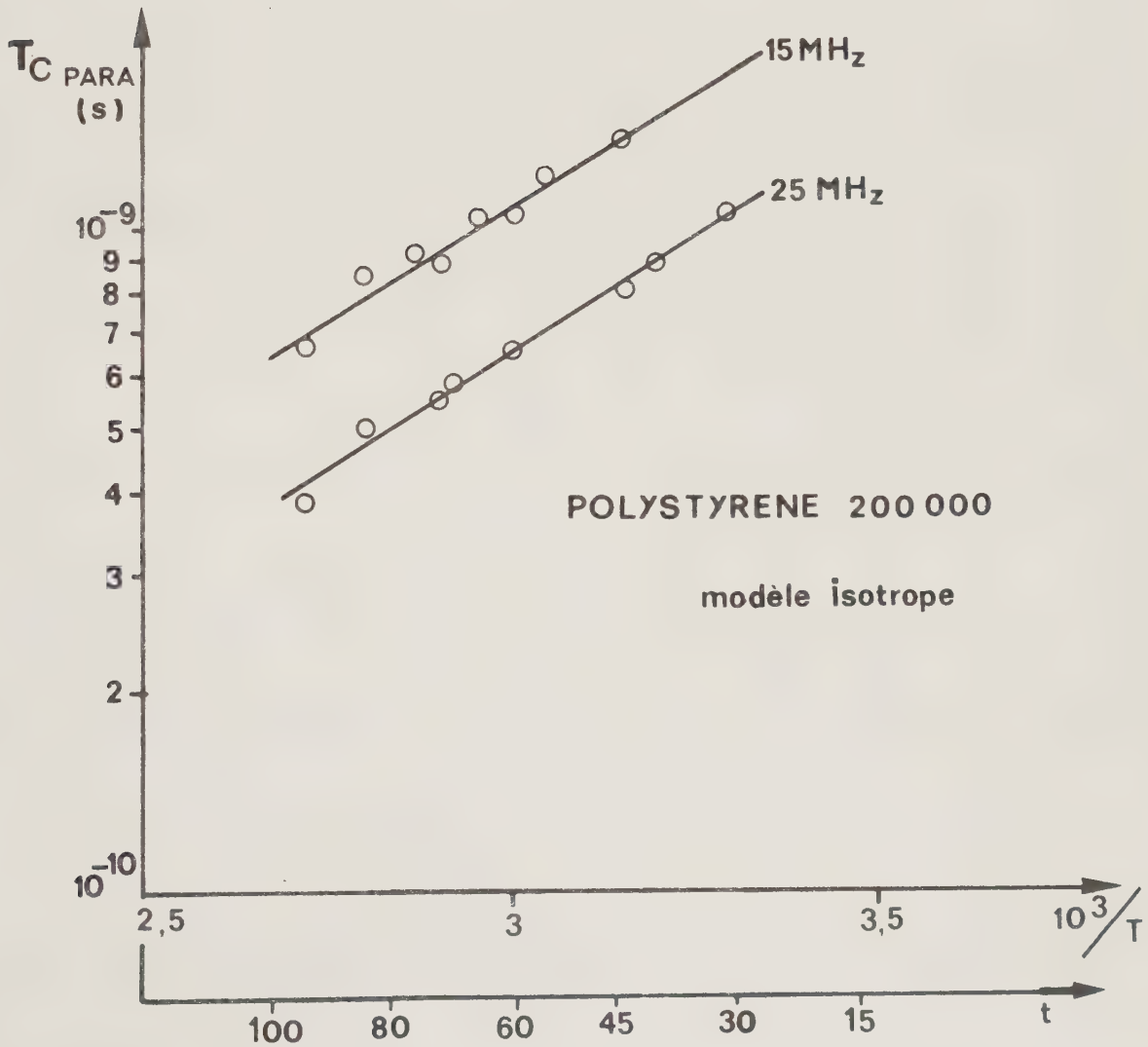


Figure VII.5. - Temps de corrélation $\tau_{c_{PARA}}$ déduits à l'aide du modèle isotrope, des temps de relaxation T_1 du carbone para du polystyrène reportés sur les figures VII.2 et 3.

Bien qu'approximative, cette décomposition schématique en deux mouvements permet une première estimation des caractéristiques dynamiques. Si l'on assimile la réorientation (2) à une rotation isotrope, les temps de corrélation $\tau_{c_{para}}$ déduits des temps de relaxation du carbone para à l'aide de la formule (IV.39) sont donnés sur la figure VII.5. Ils sont un peu plus faibles à 25 qu'à 15 MHz, ce qui confirme l'existence d'une distribution au niveau de la réorientation (2) . De la même façon, la valeur du temps de corrélation calculé à 25 MHz ne peut rendre compte de l'effet OVERHAUSER mesuré dans les mêmes conditions.

Une évaluation du temps de corrélation τ_G des oscillations propres du cycle benzénique est fournie par la formule de WOESSNER [53]. Son application montre que lorsque τ_G est supérieur à $3\,\tau_R$, le temps de relaxation du carbone ortho devient très voisin de celui du carbone para. Ainsi, d'après les expériences à 15 et 25 MHz et 60°C, τ_G peut être estimé à environ 3.10^{-9}s. L'énergie d'activation associée à ce mouvement semble importante (supérieure à 10 kcal/mole).

Pour analyser de façon plus précise la variation des temps de relaxation en fonction de la fréquence, et la valeur trop faible de l'effet OVERHAUSER, nous avons utilisé le modèle de sauts dans le réseau diamant. Le tableau VII.2 montre l'accord satisfaisant établi entre les grandeurs mesurées à 60° et calculées d'après la formule (IV.44). Il est donc possible, à l'aide de deux temps de corrélation, l'un ρ correspondant à des sauts à trois liaisons, l'autre Θ à des mouvements de portions plus longues de la chaîne ou à des écarts au réseau diamant, de rendre compte de toutes les données expérimentales fournies par la R.M.N. du Carbone 13.

Polystyrène 200.000 - 60°C	$T_{1_{C_\alpha}}$ 25 MHz	$T_{1_{C_\alpha}}$ 15 MHz	$T_{1_{C_{para}}}$ 25 Mhz	$T_{1_{C_{para}}}$ 15 MHz	NOE 25 Mhz	T_2 25 MHz
Valeurs expérimentales	0,079	0,042	0,082	0,050	2,0	0,026 à 0,041
Réseau diamant $\Theta = 2{,}6\ 10^{-8}$s; $\rho = 9.10^{-10}$s	0,076	0,049	0,082	0,053	1,9	0,033

Tableau VII.2

Comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées d'après le modèle de mouvements à 3 liaisons dans le réseau diamant des temps de relaxation et de l'effet OVERHAUSER pour le polystyrène 200.000 à 60°C.

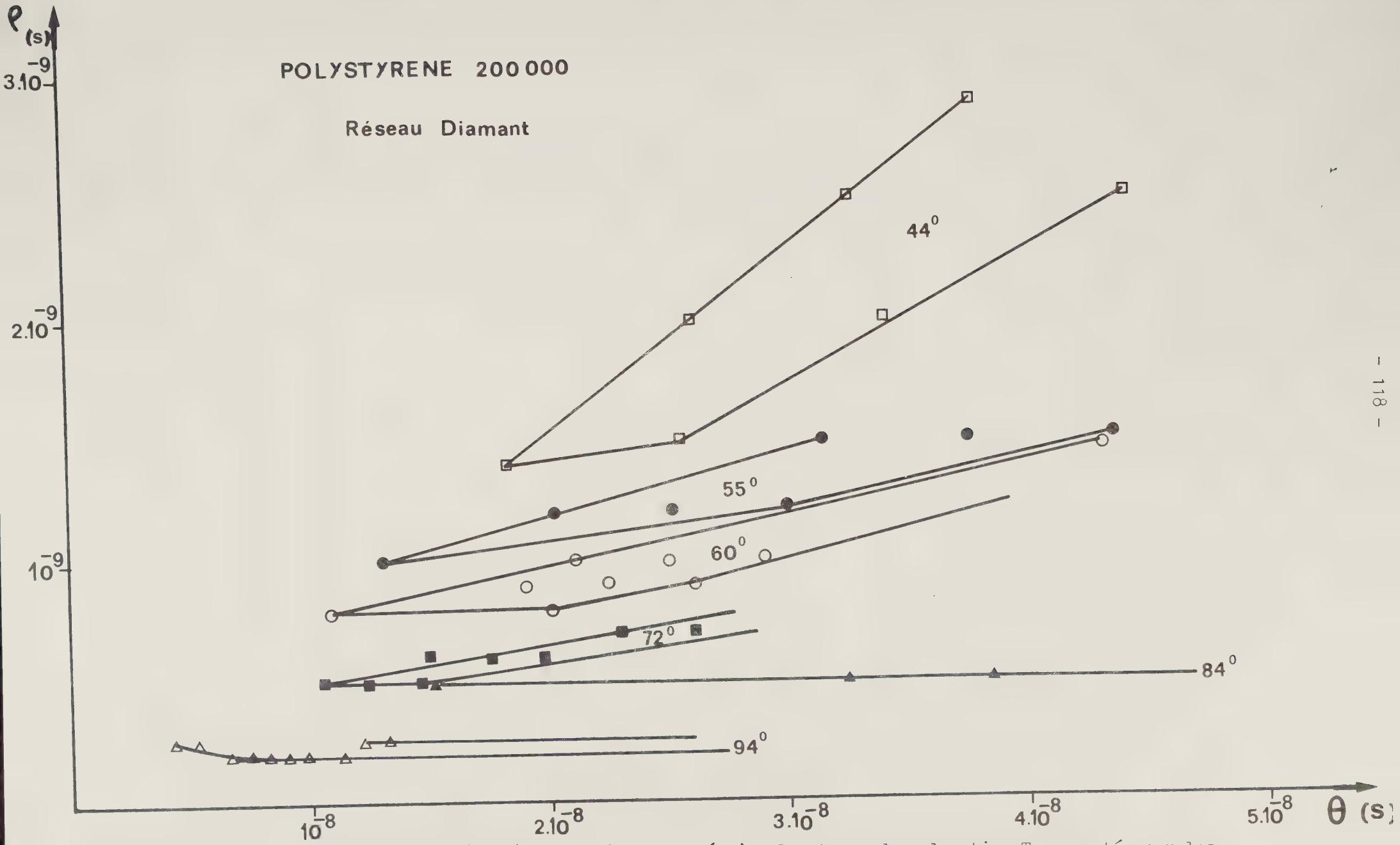


Figure VII.6. - Ensemble des couples (ρ, θ) susceptibles de décrire les temps de relaxation T_1 reportés sur les figures VII.2 et 3 à l'aide du modèle de mouvements à trois liaisons dans le réseau diamant

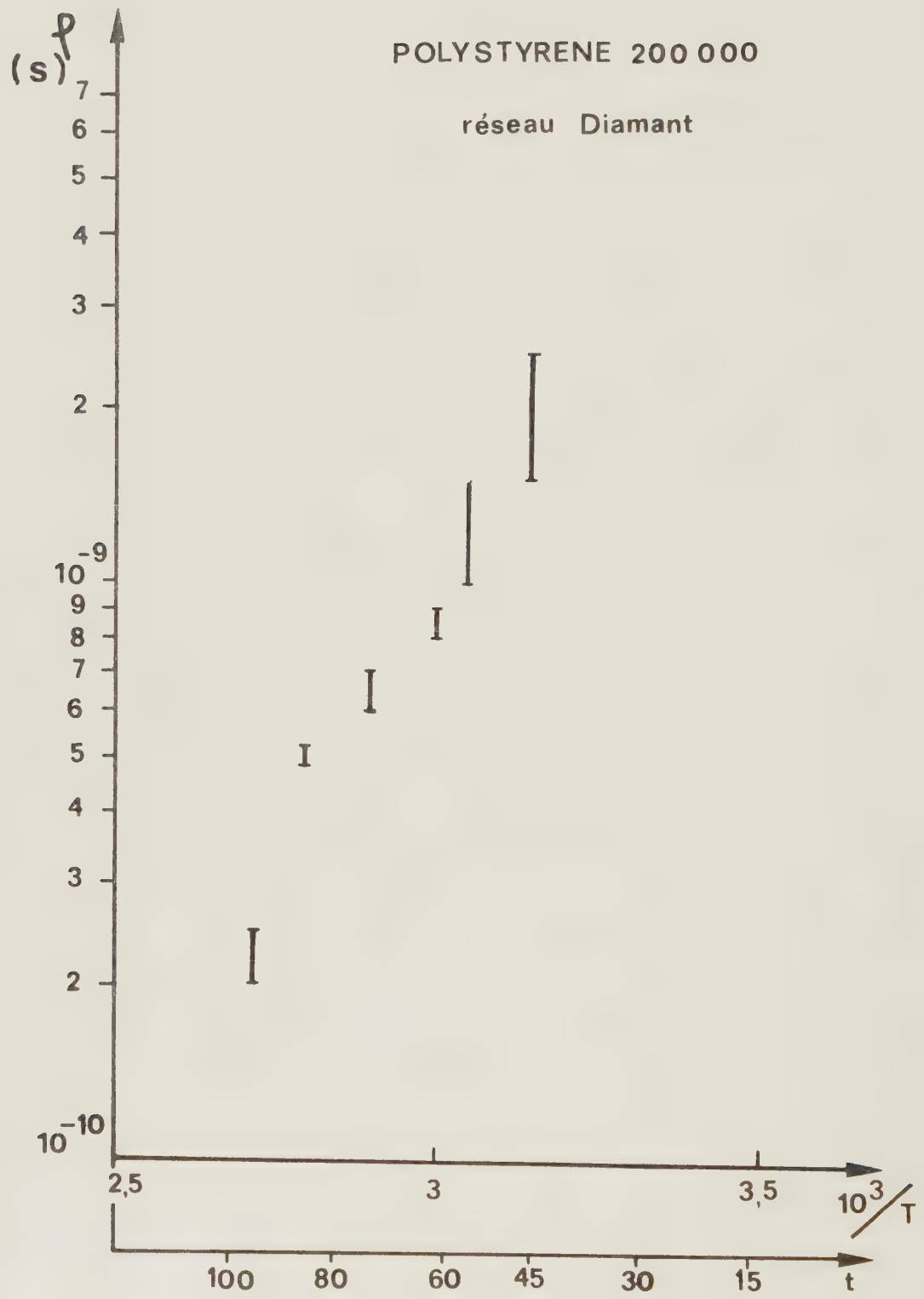


Figure VII.7. - Ensemble des valeurs ρ susceptibles de décrire les temps de relaxation T_1 reportés sur les figures VII.2 et 3 à l'aide du modèle de mouvements à trois liaisons dans le réseau diamant.

La figure VII.6 montre l'ensemble des couples (ρ, θ) susceptibles de décrire les temps de relaxation T_1 aux deux fréquences d'analyse 15 et 25 MHz, et à différentes températures. A haute température, la relaxation apparaît gouvernée par le mouvement rapide ρ. Lorsque la température diminue, l'influence de θ augmente et il existe une corrélation entre les valeurs des deux temps θ et ρ. Ces résultats sont à rapprocher de ceux reportés par HEATLEY [95], néanmoins nos calculs nous conduisent à des rapports θ/ρ plus élevés que les siens. La variation de ρ en fonction de $10^3/T$ est représentée sur la figure VII.7. Elle correspond à une énergie d'activation de l'ordre de 6 kcal/mole. Il faut en outre remarquer que le temps de corrélation $\tau_{c_{para}}$ estimé à l'aide du modèle isotrope peut être dans une certaine limite comparé à ρ.

II.2. - Etude complémentaire du polystyrène de masse 200 000 par la R.M.N. du proton.

La figure VII.8 montre l'évolution en fonction de la température des temps de relaxation $T_{1_{ar}}$ et $T_{1_{al}}$ déterminés à 60 MHz par la technique de l'écho de spin. Ces courbes présentent l'allure caractéristique des diagrammes de BLOEMBERGEN, PURCELL et POUND (B.P.P.) [51]. Les temps de relaxation $T_{1_{al}}$ et $T_{1_{ar}}$ passent par un minimum entre 55° et 60°C.

La figure VII.9 représente la variation avec la température des mêmes grandeurs obtenues par R.M.N. haute résolution à 100 MHz. En effet, afin de pouvoir comparer les temps de relaxation mesurés par la technique de la transformée de FOURIER avec les expériences non sélectives réalisées précédemment, seuls ont été considérés les temps de relaxation $T_{1_{ar}}$ et $T_{1_{al}}$ caractérisant la contribution moyenne des protons aromatiques d'une part et aliphatiques d'autre part, estimés en suivant l'évolution sur chaque spectre des aires correspondant à ces deux groupes de noyaux. On peut néanmoins remarquer que les temps de relaxation des protons en alpha et béta sont pratiquement égaux. Au contraire, le temps de relaxation du proton situé en ortho du cycle benzénique se distingue de celui des autres protons aromatiques: la relaxation "croisée" n'est pas négligeable.

II.2.1. - Relaxation des protons aliphatiques

L'analogie de nos résultats avec les courbes de B.P.P. nous a conduits à déterminer les temps de corrélation de rotation τ_{al} caractérisant le mouvement des protons aliphatiques à l'aide de la formule (IV.36) du modèle isotrope. La figure VII.10 permet de comparer l'évolution des temps

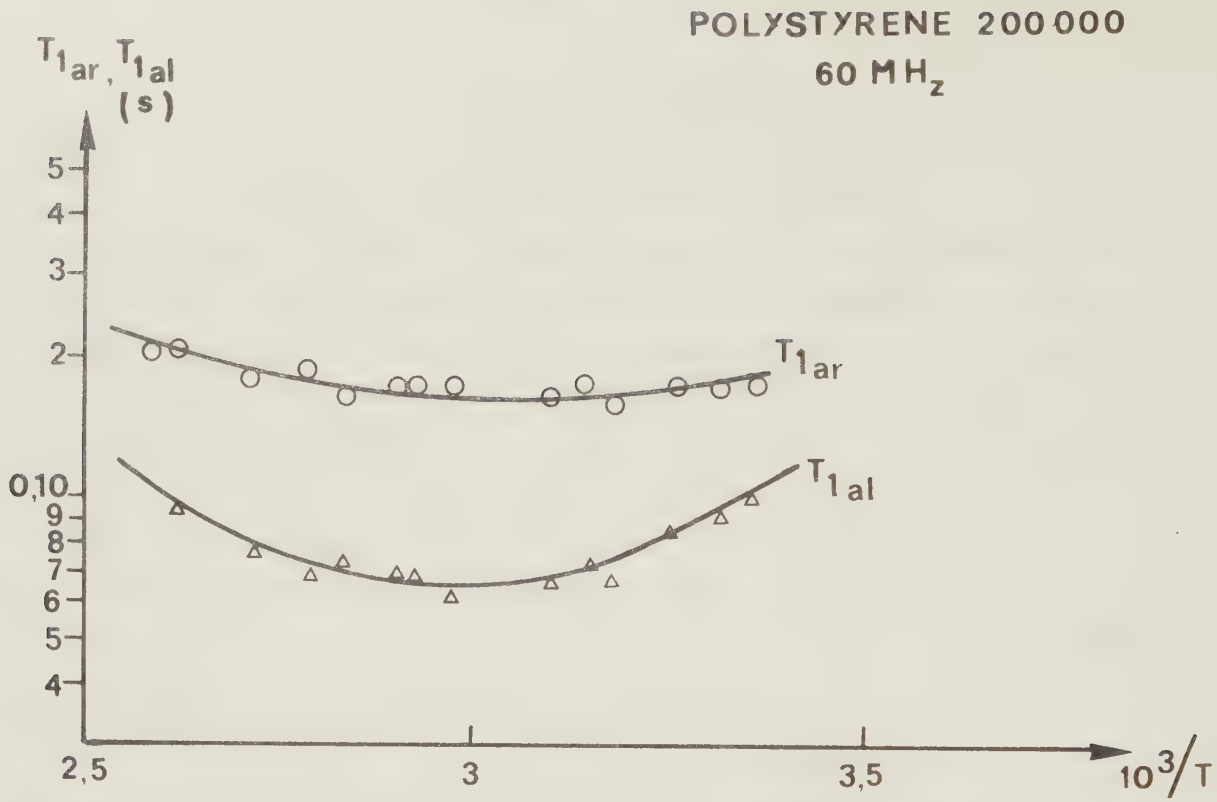


Figure VII.8. - Evolution, en fonction de la température, des temps de relaxation $T_{1_{ar}}$ et $T_{1_{al}}$, mesurés par écho de spin à 60 MHz, du polystyrène en solution à 10% (g/g) dans l'hexachlorobutadiène.

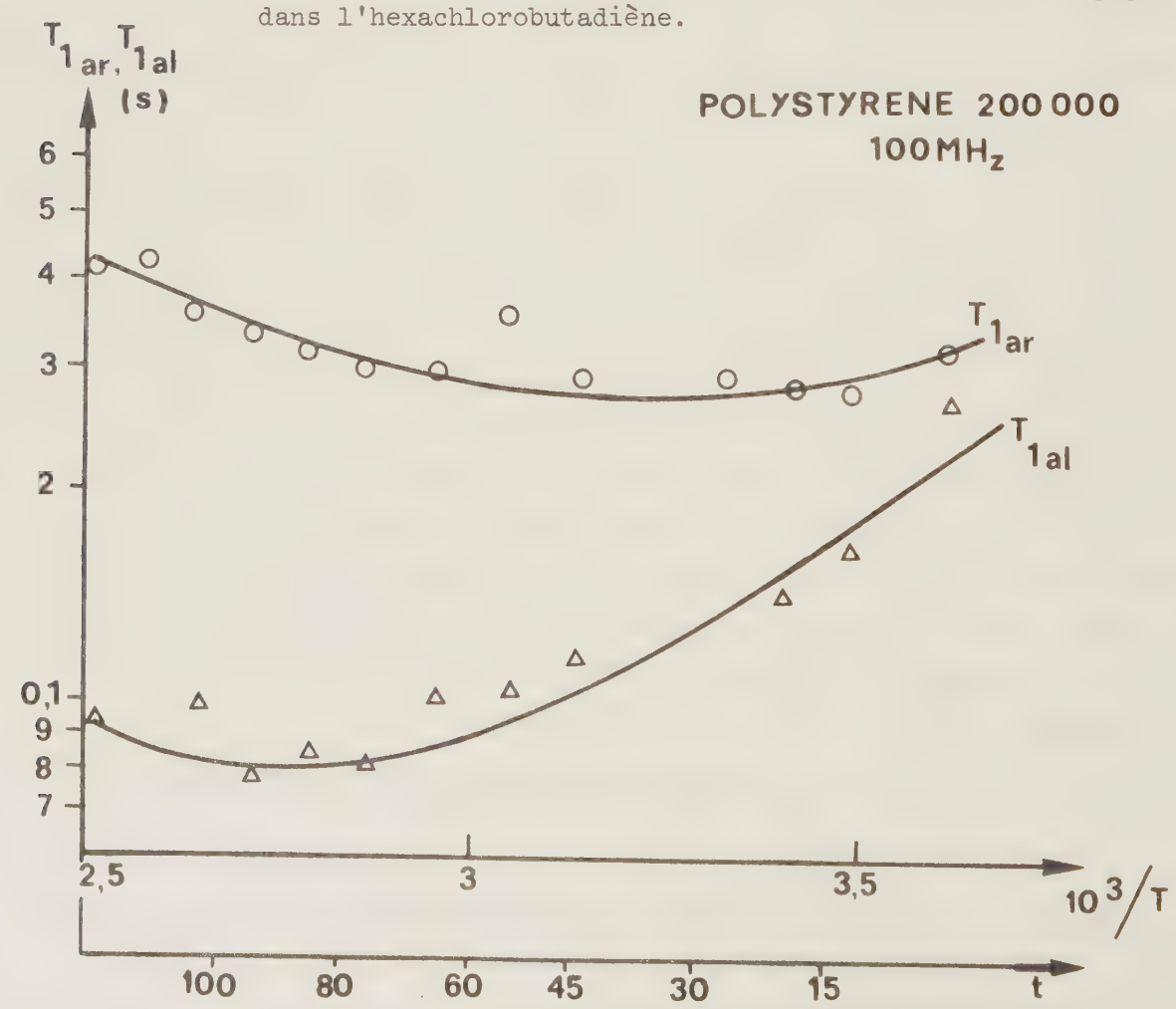


Figure VII.9. - Evolution, en fonction de la température des temps de relaxation $T_{1_{ar}}$ et $T_{1_{al}}$ à 100 MHz du polystyrène en solution à 10% (g/g) dans l'hexachlorobutadiène

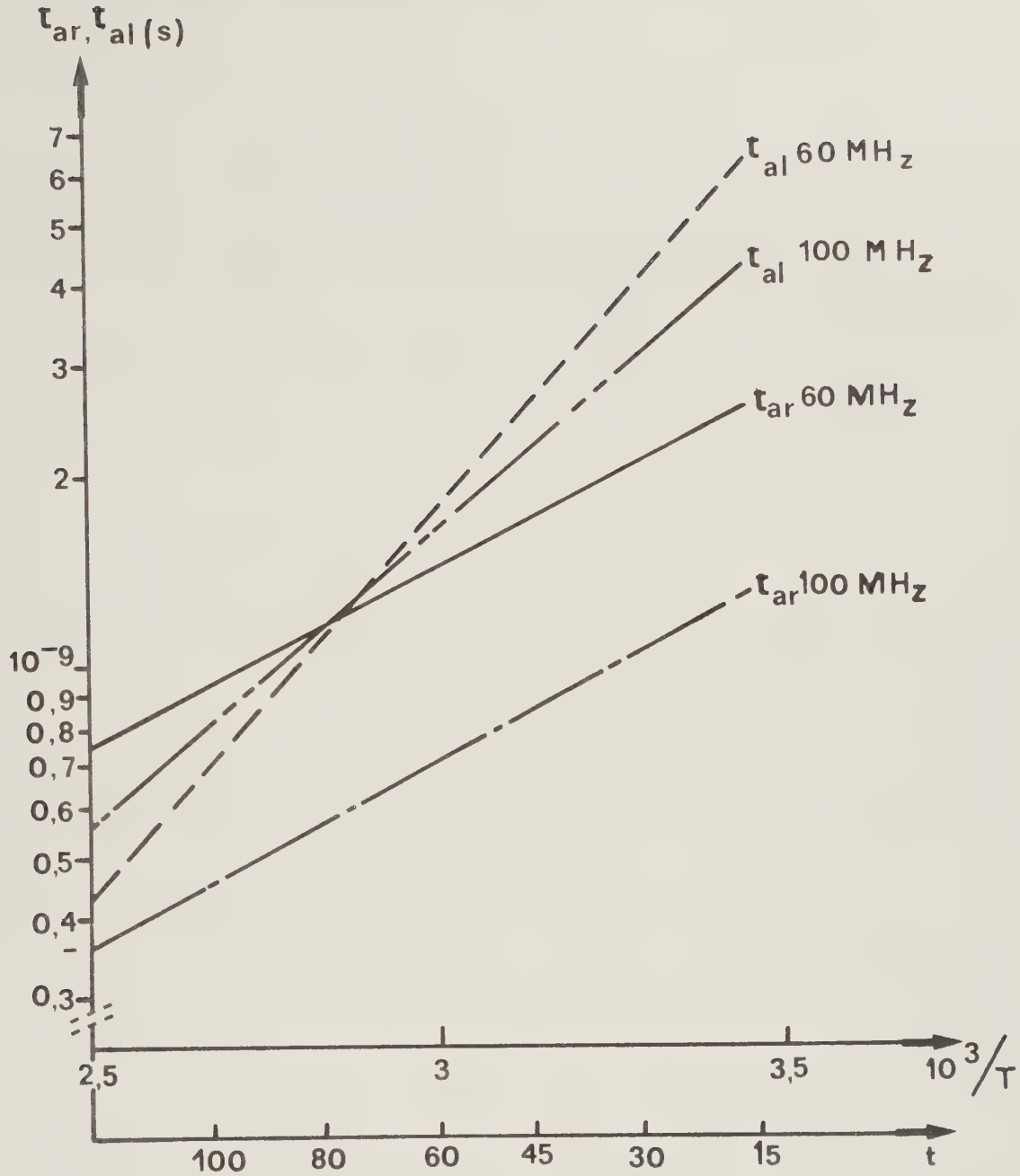


Figure VII.10. - Temps de corrélation déduits, à l'aide du modèle isotrope, des résultats reportés dans les figures VII.8 et VII.9.

de corrélation τ_{al} à 60 et 100 MHz.

Les courbes obtenues sont voisines. Elles suivent une loi du type "Arrhénius" :

$$\tau_{al} = \tau_{al_o} e^{-E^{\star}_{al}/RT}$$

L'énergie d'activation $E^{\star}_{al}$ ainsi déterminée est comprise entre 4,3 et 5,6 kcal/mole. L'accord satisfaisant entre les résultats donnés par les deux fréquences d'analyse constitue une première vérification de la validité de l'hypothèse isotrope.

La position en température du minimum t_m des courbes de B.P.P. est définie par la condition :

$$\omega\tau = 0{,}616$$

Cette formule montre que, lorsque le mouvement observé est caractérisé par un temps de corrélation τ unique, t_m est une fonction croissante de la fréquence d'observation ω. Au contraire, si la relaxation résulte d'une distribution de temps de corrélation telle que le calcul de B.P.P. ne permet que d'en apprécier une moyenne $\bar{\tau}$, alors, à une même température, $\bar{\tau}$ sera d'autant plus petit que la fréquence d'analyse ω sera plus élevée, et t_m apparaîtra comme une fonction décroissante de ω .

L'hypothèse d'un mouvement élémentaire unique, dans le cas des protons aliphatiques, permet, à partir de la variation de τ_{al} en fonction de la température à 60 MHz, de déterminer la position $t_{m_{al}}$ du minimum à 100 MHz :

$$t_{m_{al}} = 94°C \quad .$$

Expérimentalement, ce minimum se situe entre 80° et 90°C. Ce résultat, joint à la comparaison des temps de corrélation τ_{al} obtenus aux deux fréquences, montre que, pour les mouvements qui affectent les vecteurs reliant deux protons aliphatiques, l'hypothèse d'un mouvement isotrope est satisfaisante.

Il faut néanmoins remarquer que ces mesures en proton peuvent être interprétées avec les deux temps de corrélation Θ et ρ, caractéristiques du réseau diamant, déduits des expériences de relaxation des Carbones 13 (Tableau VII.3). L'accord est obtenu pour des valeurs de Θ/ρ plus faibles en proton qu'en Carbone 13, mais pour des raisons de géométrie les mouvements ne sont pas ressentis de la même façon au niveau des vecteurs internucléaires

$10^3/T$	$T_{1_{al}}$ (100 MHz)/$T_{1_{al}}$ (60 MHz)							
	Valeurs expérimentales		Réseau diamant					
		ρ	$\Theta/\rho=1$	$\Theta/\rho=2$	$\Theta/\rho=3$	$\Theta/\rho=4$	$\Theta/\rho=5$	$\Theta/\rho=9$
2,72	$\sim$ 1,0	2.10^{-10} s	1,02	1,07	1,13	1,20	1,24	1,40
"	"	2,5	1,03	1,10	1,18	1,26	1,32	1,45
2,80	1,1	5	1,11	1,28	1,40	1,48	1,53	1,60
2,9	1,3	6	1,18	1,34	1,47	1,54	1,58	1,63
"	"	6,5	1,17	1,38	1,50	1,56	1,60	1,64
"	"	7	1,19	1,40	1,52	1,58	1,62	1,65
3	1,4	8	1,24	1,45	1,57	1,62	1,65	1,67
"	"	8,5	1,25	1,48	1,59	1,63	1,66	1,67
"	"	9	1,27	1,50	1,60	1,65	1,67	1,69
3,05	1,45	10^{-9}	1,32	1,54	1,63	1,67	1,69	1,71
"	"	1,25	1,40	1,62	1,69	1,72	1,72	1,72
"	"	1,5	1,47	1,68	1,74	1,75	1,76	1,75
3,15	1,5	2	1,60	1,75	1,80	1,80	1,80	1,77
"	"	2,5	1,70	1,82	1,84	1,83	1,82	1,80
min 60 MHz			$\rho=3.10^{-9}$	$\rho=1,85.10^{-9}$	$\rho=1,45.10^{-9}$	$\rho=1,25.10^{-9}$	$\rho=1,1.10^{-9}$	$\rho = 10^{-9}$
100 Mhz			$1,8.10^{-9}$	$1,1 .10^{-9}$	$8,5 .10^{-10}$	$7,5. 10^{-10}$	$6,5.10^{-10}$	6.10^{-10}

Tableau VII.3. - Comparaison entre les rapports des temps de relaxation à 100 et 60 MHz mesurés et calculés à l'aide du modèle de mouvements dans un réseau à différentes températures. Les temps ρ sont donnés par la R.M.N. du Carbone 13.

^{13}C - H et H --- H. Toutefois la précision insuffisante sur le rapport des temps de relaxation $T_{1_{al}}$ aux deux fréquences 60 et 100 MHz ne permet pas de trancher au niveau des mesures en proton en faveur de l'un ou l'autre des deux modèles : rotation isotrope ou macromolécule flexible inscrite dans un réseau diamant.

II.2.2. - Relaxation des protons aromatiques

Dans le cas des protons aromatiques, la position en température du minimum $t_{m_{ar}}$ décroît en fonction de la fréquence. De plus, les valeurs des temps de corrélation isotropes τ_{ar} sont plus faibles à 100 qu'à 60 MHz (figure VII.10). Ces observations mettent en évidence une distribution des modes impliqués dans la relaxation des protons aromatiques. A la lumière des résultats obtenus par Relaxation du Carbone 13, ces mouvements additionnels peuvent être attribués aux oscillations des cycles benzéniques autour de l'axe $C_\alpha - C_{para}$. Cette interprétation trouvera une vérification complémentaire dans l'étude des dérivés orthosubstitués du polystyrène.

II.3. - Discussion

L'ensemble des expériences précédentes permet de distinguer au moins trois mécanismes de relaxation intramoléculaire de la molécule de polystyrène en solution : des oscillations des cycles benzéniques autour de l'axe $C_\alpha - C_{para}$ et deux modes différents de déformation de la chaîne principale, dont il peut être rendu compte à l'aide d'une part de sauts à trois liaisons dans le réseau diamant, d'écarts à ce réseau ou de mouvements de portions plus longues du squelette d'autre part. Ces résultats sont schématisés sur la figure VII.11). Les modes (1) et (2) qui sont les termes rapide (ρ) et lent (θ) de la distribution du mouvement segmentaire affectent la relaxation des carbones alpha et para à 15 et 25 MHz.

Les oscillations internes des noyaux phényle sont représentées par le mode (3) . Elles gouvernent la relaxation des carbones ortho et méta à 15 MHz, et sont dominées au contraire à 25 MHz par la réorientation segmentaire. Les caractéristiques dynamiques de ces trois mouvements sont données dans le tableau VII.4.

Le modèle isotrope décrit de façon satisfaisante le comportement des protons aliphatiques. Néanmoins un accord est également obtenu à l'aide des modes (1) et (2) . Enfin, les trois mouvements interviennent simultanément dans la relaxation des hydrogènes aromatiques.

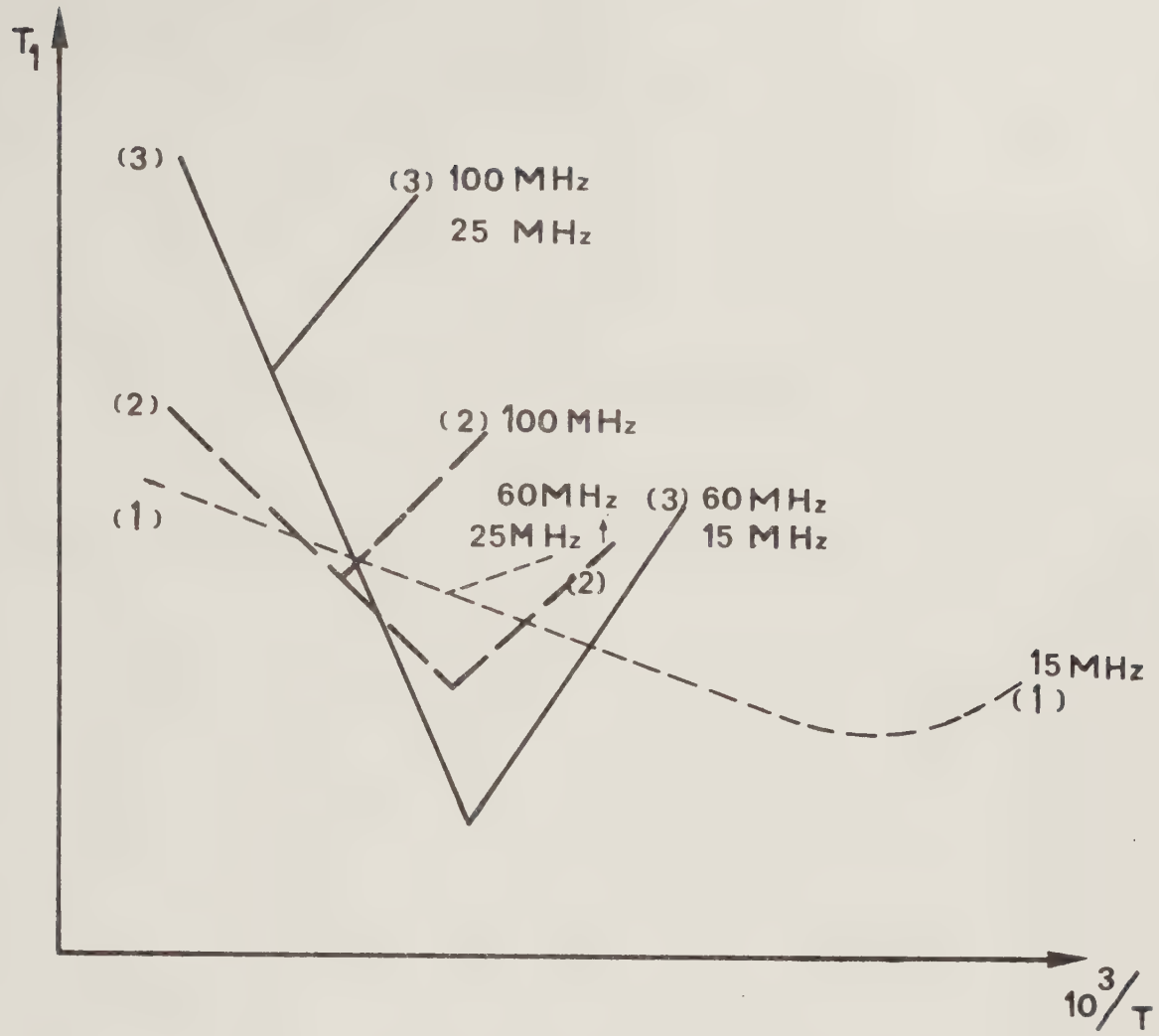


Figure VII.11. - Schématisation des résultats à l'aide de trois mouvements.

Le mode (1) est le terme rapide (ρ) du mouvement segmentaire.

Le mode (2) est le terme lent (θ) du mouvement segmentaire.

Le mode (3) représente les oscillations (τ_G) des cycles latéraux

	Mode(1)= ρ	Mode(2)= Θ	Mode(3)= τ_G
Energie d'activation	6 Kcal/mole	?	>10 kcal/mole
Valeur du temps de corrélation à 60°C	8 à 10.10^{-10} s	10^{-8} s	3.10^{-9} s

Tableau VII.4. - Caractéristiques dynamiques des mouvements impliqués dans la relaxation du polystyrène.

Nous allons rappeler les informations fournies par l'Analyse Conformationnelle au Chapitre IV pour tenter de préciser les processus impliqués dans la Relaxation Magnétique Nucléaire. La variation du paramètre Φ_1 (ou Φ_2) représente l'angle dont tournent effectivement autour de la chaîne principale tous les vecteurs internucléaires C - H et H---H aliphatiques lors d'un changement de conformation. Elle est donc reliée immédiatement aux phénomènes de relaxation. En outre, nous avons montré que le passage d'une position stable à une autre s'effectue sans modification importante de l'orientation des noyaux benzéniques par rapport à la chaîne principale. En particulier, il n'est pas possible d'envisager une déformation de la partie aliphatique qui laisse simultanément, dans le repère du laboratoire, les deux cycles parallèles à des plans donnés : toute rotation de $\Delta\Phi_1$ ou $\Delta\Phi_2$ est immédiatement répercutée au niveau des phényles latéraux. Ce sont essentiellement les oscillations propres de ces cycles autour des conformations d'équilibre qui atteignent les paramètres Ψ_1 (ou Ψ_2). Ces derniers mouvements sont d'autant moins probables, et par conséquent de fréquence d'autant plus faible, que l'énergie exigée est supérieure à celle des changements de conformation.

Il est intéressant de remarquer que les oscillations des cycles substituants autour de la liaison C_α-C_{para}, observées expérimentalement, sont affectées d'une énergie d'activation importante et apparaissent effectivement moins fréquentes que les mouvements de chaîne.

Les changements de conformation dominants dans le diphényl-2,4 pentane sont reportés dans le tableau VII.5. Rappelons qu'il s'agit du passage de la position tt à la position g-t (ou à la position symétrique équivalente) caractérisé par une énergie d'activation de 4,8 kcal/mole pour l'isomère racémique, et de 4,3 kcal/mole pour l'isomère méso, et le retour de g-t à tt : 1,3 et 2,1 kcal/mole.

	$\Delta\Phi$	Energie d'activation
Racémique tt $\rightleftarrows$ g-t ou tg^-	90°	4,8 Kcal/mole 1,3
Méso tt $\rightleftarrows$ g-t ou tg^+	80°	4,3 2,1

Tableau VII.5. - Changements de conformation préférentiels de la molécule de diphényl-2,4 pentane (Chapitre IV).

Ces résultats peuvent également être considérés sous l'angle du modèle des chaînes flexibles. Tout changement de conformation peut en effet être décrit par une succession de mouvements virtuels impliquant trois liaisons consécutives. A titre d'exemple, nous allons envisager le cas du polystyrène isotactique pour lequel l'existence d'un nombre limité de conformations stables permet une analyse simple. Cette étude, réalisée avec F. GENY, se limitera aux séquences de longueur au plus égale à celle d'un pentamère : elles représentent une approximation des "segments" qui interviennent dans la Relaxation Magnétique Nucléaire.

Les structures conformationnelles correspondantes et les mouvements à trois liaisons qui conduisent à un enchaînement stable sont résumées dans le tableau VII.6. Seules deux séquences sont à l'origine des changements conformationnels : dans le cas de l'alternance des motifs tt et g-t (ou de son énantiomère tg+), la modification est obtenue en trois étapes, et la différence d'énergie entre l'état initial et l'état final est de 6,6 kcal/mole. Pour une chaîne tg+ possédant un défaut tt, cette différence est nulle. Dans ce second cas, le mouvement impliqué est celui du vilebrequin (crankshaft), et son énergie d'activation est au plus égale à 6,4 kcal/mole.

Sur la base de cette analyse, il est possible de proposer une identification des modes rapides affectant les segments isotactiques : des deux séquences retenues, la seconde est la plus probable. En effet, si, d'après les calculs conformationnels, la position tt possède une enthalpie minimale, elle couvre par contre un domaine angulaire relativement étroit et se trouve défavorisée sur le plan entropique au profit de la configuration g-t. De plus, il est bien connu [96] que le polystyrène adopte préférentiellement la forme d'une hélice. La présence d'un défaut tt est donc plus vraisemblable que l'alternance des motifs tt et g-t.

Séquence	Description virtuelle du mouvement
tt g-t tt g-t tt	tt g-t tt g-t tt ↑ (g-t g+t g-t g-t tt) ↑ (g-t g+t g+t g+t g-t) ↑ g-t g-t g-t g-t g-t
tg+ tg+ tg+ tt	tg+ tg+ tg+ tt ↑ (tg+ tg- tg- tg+) ↑ tt tg+ tg+ tg+
chaîne tt présentant un défaut g-t Motif g-t tg+	} Aucune combinaison de mouvements à trois ou quatre liaisonsne conduit à une conformation stable

Tableau VII.6. - Etude des séquences isotactiques du polystyrène.

Ceci nous conduit à penser que les mouvements locaux ou segmentaires qui se produisent dans les séquences isotactiques du polystyrène sont préférentiellement de type "crankshaft".

CONCLUSION

Dans l'ensemble des résultats précédents, l'utilisation du modèle de rotation isotrope et de celui des macromolécules flexibles inscrites dans le réseau diamant a permis de distinguer au moins trois mécanismes de relaxation intramoléculaire du polystyrène en solution : des oscillations propres des cycles benzéniques, et deux modes différents de déformation de la chaîne principale. Dans le cas des séquences isotactiques, une identification de ces processus a pu être proposée.

CHAPITRE VIII -

ETUDE PAR RELAXATION MAGNETIQUE NUCLEAIRE DES MOUVEMENTS INTRAMOLECULAIRES DANS LES POLYSTYRENES MONOSUBSTITUES EN SOLUTION

Afin de vérifier la validité des hypothèses relatives aux différents mouvements intramoléculaires du polystyrène en solution, l'étude entreprise sur ce polymère a été étendue à ses dérivés monosubstitués. Les techniques utilisées sont l'écho de spin à 60 MHz et la R.M.N. du Carbone 13 à 25 MHz.

Description des échantillons

Les polystyrènes monosubstitués ont été obtenus par voie radicalaire. Les poly-o- méthylstyrènes de différentes masses ont fait l'objet de la thèse de R. BOURNE [97].

Les études en proton ont été effectuées dans l'hexachlorobutadiène à une concentration de 10% (g/g), Les mesures de Carbone 13 dans le chloroforme deutérié à une concentration de 10% (g/cm^3).

I - ETUDE DES POLYSTYRENES MONOSUBSTITUES PAR LA TECHNIQUE DE L'ECHO DE SPIN A 60 MHz.

De même que pour le polystyrène, la décroissance en fonction du temps de l'aimantation longitudinale des polystyrènes substitués peut se décomposer en première approximation en une somme de deux exponentielles. L'attribution des temps de relaxation $T_{1_{al}}$ et $T_{1_{ar}}$ aux différents groupes de protons est résumée dans le tableau VIII.1. La dépendance de ces temps de relaxation avec la température pour différents polymères est reportée sur les figures VIII.1 à VIII.6. Les valeurs des énergies d'activation $E^{\star}_{al}$ et $E^{\star}_{ar}$ déduites de ces expériences sont données dans le tableau VIII.1.

Le remplacement d'un hydrogène de la chaîne ou du cycle latéral n'a qu'une faible influence sur la relaxation des protons aliphatiques. Les énergies d'activation $E^{\star}_{al}$ mesurées pour les différents polymères sont égales à celles du polystyrène dans la limite des erreurs expérimentales. Il semble donc que le

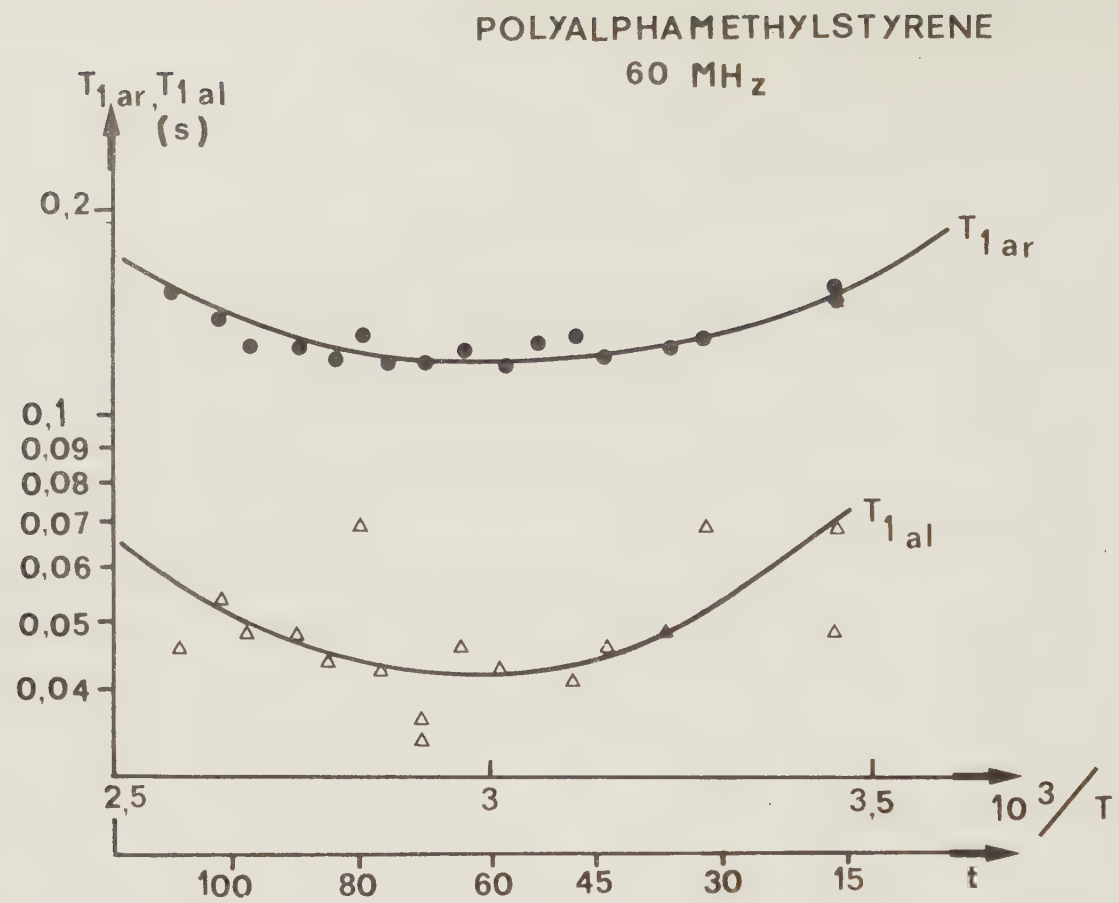


Figure VIII.1. - Evolution en fonction de la température des temps de relaxation T_{1ar} et T_{1al}, mesurés par écho de spin à 60 MHz, du polyalphaméthylstyrène en solution à 10% (g/g) dans l'hexachlorobutadiène

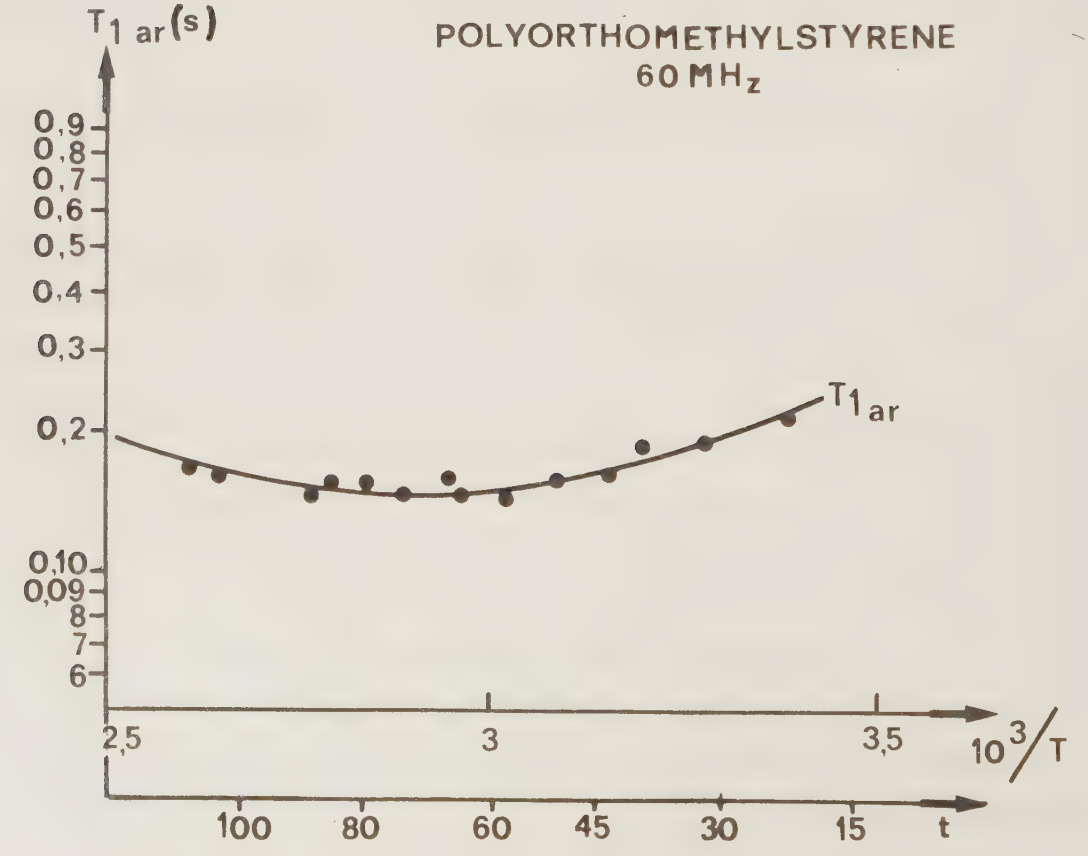


Figure VIII.2. - Temps de relaxation T_{1ar} et T_{1al}, à 60 MHz, du polyorthométhylstyrène en solution à 10% (g/g) dans l'hexachlorobutadiène

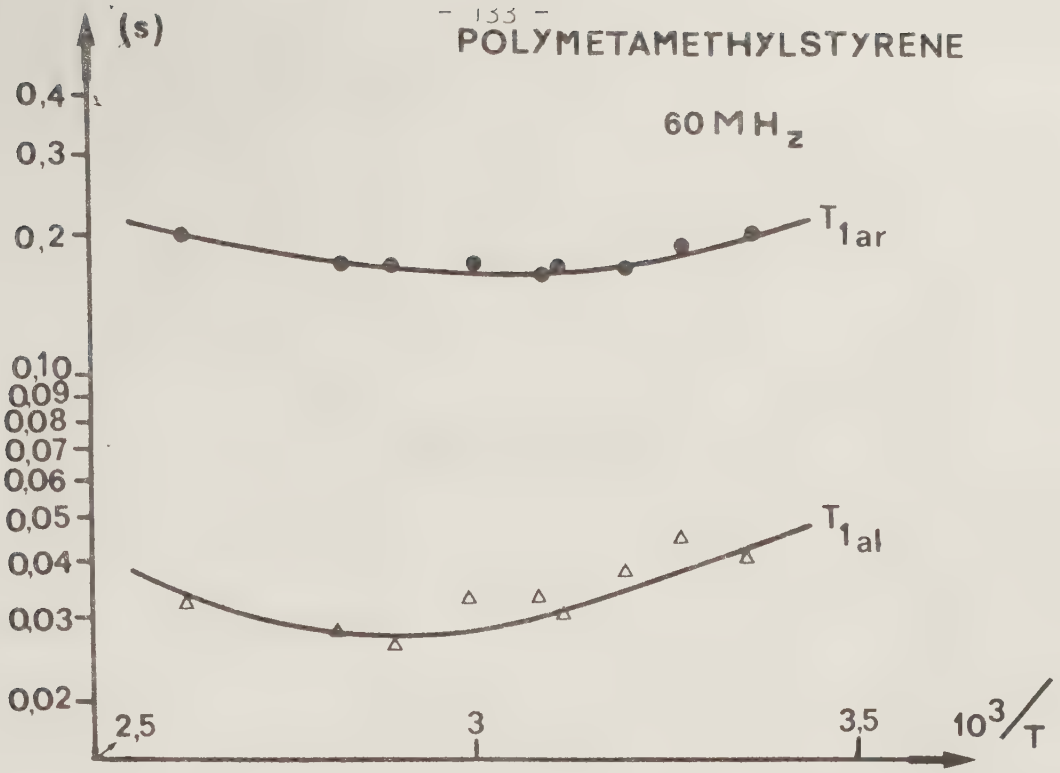


Figure VIII.3. - Temps de relaxation $T_{1_{ar}}$ et $T_{1_{al}}$, à 60 MHz, du polymétaméthylstyrène en solution à 10% (g/g) dans l'hexachlorobutadiène

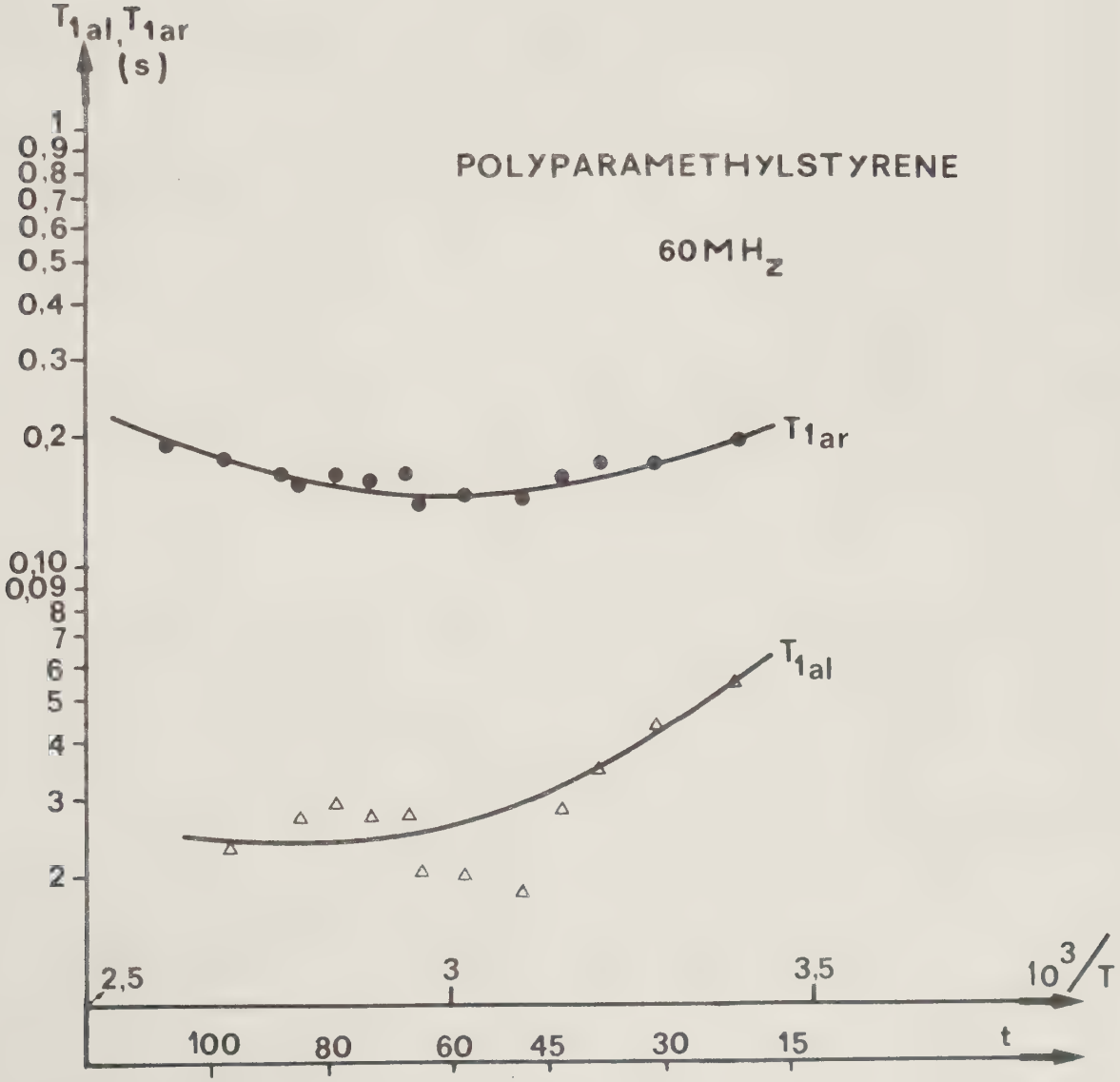


Figure VIII.4. - Temps de relaxation $T_{1_{ar}}$ et $T_{1_{al}}$, à 60 MHz, du polyparaméthylstyrène

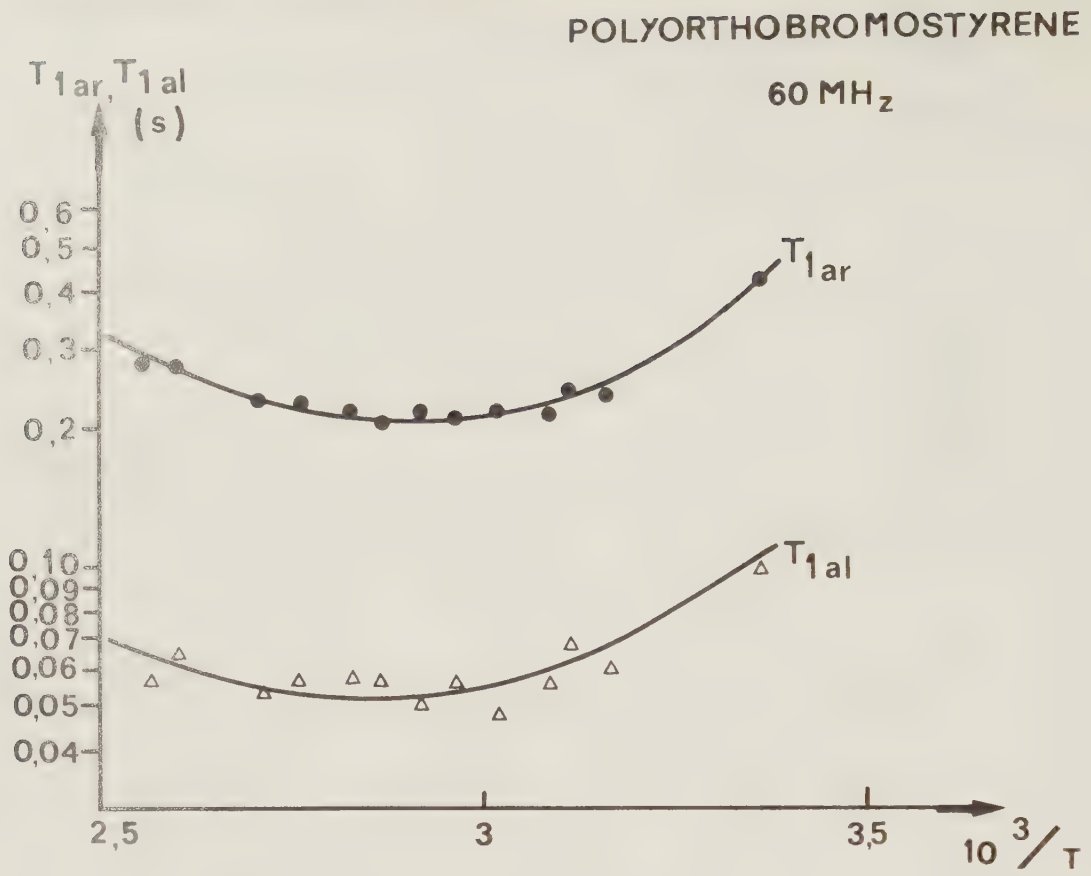


Figure VIII.5. - Temps de relaxation $T_{1_{ar}}$ et $T_{1_{al}}$, à 60 MHz, du polyorthobromostyrène en solution à 10% (g/g) dans l'hexachlorobutadiène

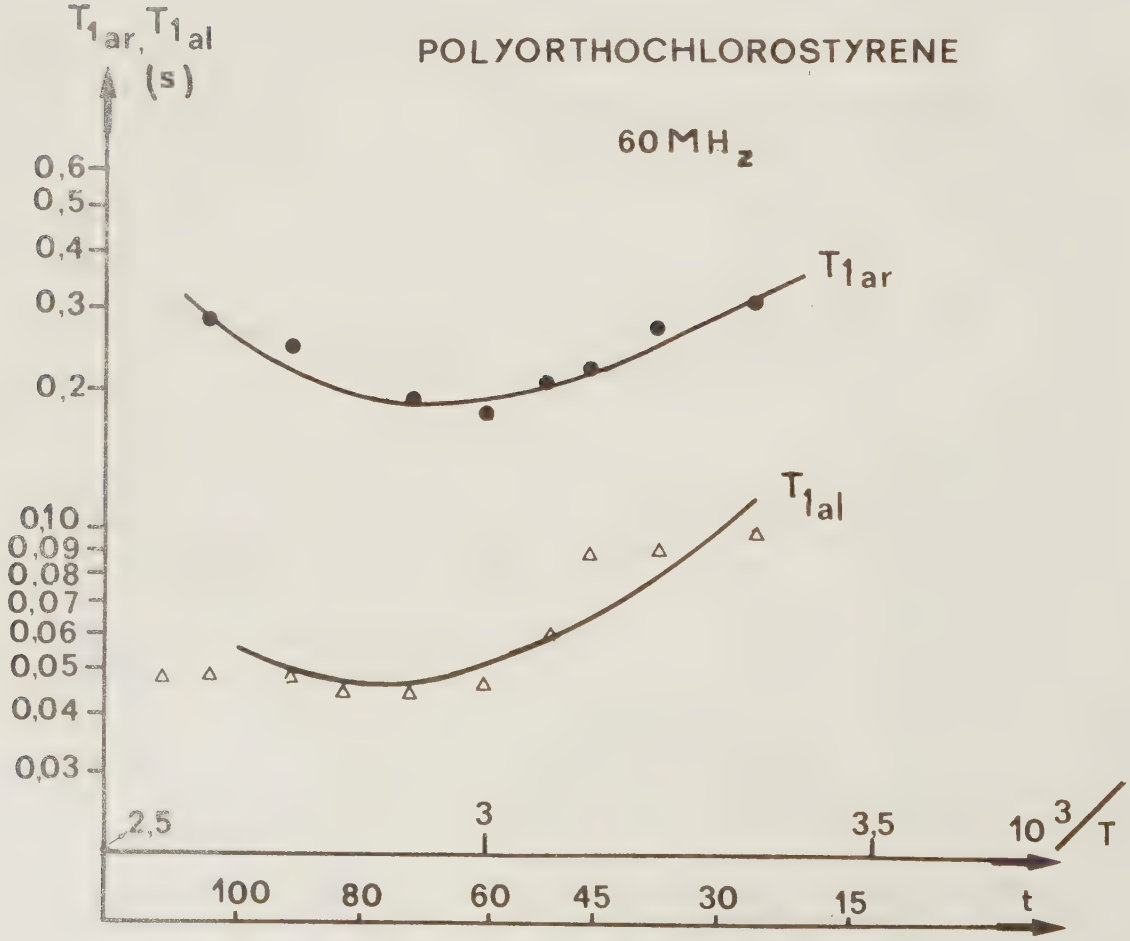


Figure VIII.6. - Temps de relaxation $T_{1_{ar}}$ et $T_{1_{al}}$, à 60 MHz, du polyorthochlorostyrène en solution à 10% (g/g) dans l'hexachlorobutadiène

	Attribution ar	Min $T_{1_{ar}}$	Min $T_{1_{al}}$	$E^{\star}_{ar}$	$E^{\star}_{al}$
Polystyrène	AROMATIQUES	55°	60°	2,6	5,6
Poly α Me Styrène	AROMATIQUES	∿ 60°	∿ 65°	3,8	5,2
o Me	AROMATIQUES + CH_3	∿ 72°		4,4	
m Me	AROMATIQUES + CH_3	∿ 55°	∿ 70°	4,5	4,8
p Me	AROMATIQUES + CH_3	∿ 60°		4,2	
o-Cl	AROMATIQUES	∿ 65°	∿ 75°	6,1	6,6
o-Br	AROMATIQUES	∿ 70°	∿ 78°	5,5	5,5

Tableau VIII.1. - Résultats des mesures d'écho de spin à 60 MHz : protons ayant les temps de relaxation les plus longs, positions des minimums de $T_{1_{ar}}$ et $T_{1_{al}}$ et énergies d'activation calculées d'après le modèle isotrope.

	Min $T_{1_{ar}}$	$E^{\star}_{ar}$	Min $T_{1_{al}}$	$E^{\star}_{al}$
60 MHz	∿ 70°	5,5	∿ 78°	5,5
100 MHz	∿ 68°		∿ 85°	

Tableau VIII.2. - Position des minimums de $T_{1_{ar}}$ et $T_{1_{al}}$, et énergies d'activation calculées d'après le modèle isotrope pour une solution de polyorthobromostyrène à 10% (g/g) dans l'hexachlorobutadiène à 60 et 100 MHz.

mouvement reflété par les temps de relaxation $T_{1_{al}}$ soit le même que celui qui est observé dans le polymère non substitué. Seules les températures un peu plus élevées auxquelles apparaissent les minimums de $T_{1_{al}}$ révèlent un léger ralentissement de la mobilité des dérivés orthohalogénés.

Au niveau du cycle latéral, les modifications sont plus sensibles. Les températures des minimums de $T_{1_{ar}}$ sont voisines dans les polyalpha, méta et paraméthylstyrènes et le polystyrène. Par contre elles s'accroissent dans les dérivés orthosubstitués pour lesquels la fréquence moyenne des mouvements moléculaires se trouve considérablement diminuée. En outre, au fur et à mesure que

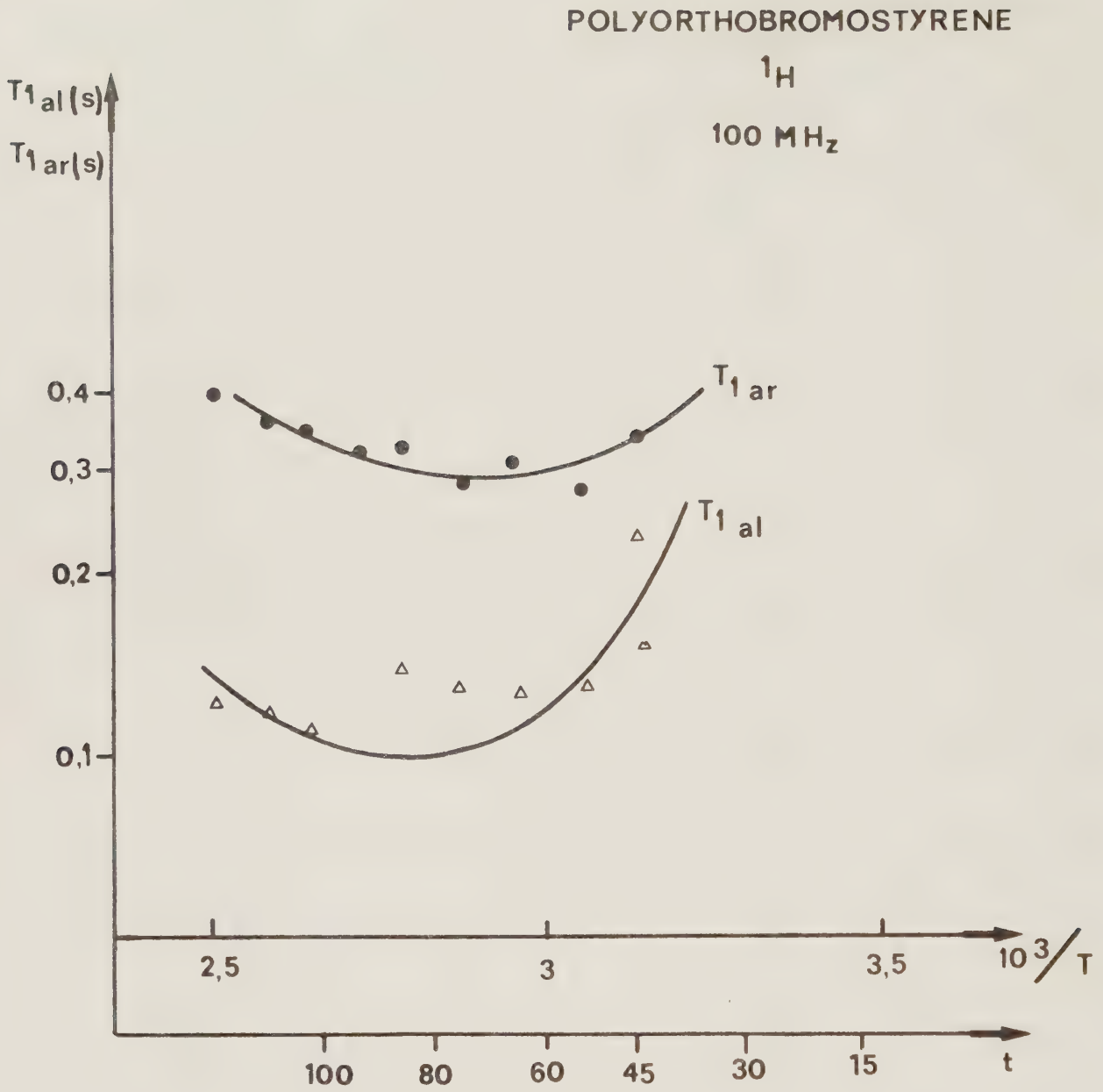


Figure VIII.7. - Evolution en fonction de la température des temps de relaxation $T_{1_{ar}}$ et $T_{1_{al}}$ du polyorthobromostyrène en solution à 10% (g/g) dans l'hexachlorobutadiène, à 100 MHz.

l'encombrement stérique du substituant se fait plus important, la différence $E^{\star}_{al} - E^{\star}_{ar}$ tend à s'annuler . Or , l'étude du polystyrène par la R.M.N. du proton et du Carbone 13 à plusieurs fréquences permet d'expliquer la diminution de l'énergie d'activation apparente $E^{\star}_{ar}$, mesurée par écho de spin sur les protons aromatiques, par l'existence d'oscillations propres du substituant qui se superposent au mouvement segmentaire. La présence en ortho sur le noyau benzénique d'un groupement volumineux comme un atome de brome ne peut que tendre à faire disparaître la libration de ce cycle. Ce mouvement interne n'est alors plus compétitif, au sens de la relaxation magnétique, avec la réorientation segmentaire. L'égalité des énergies d'activation $E^{\star}_{al}$ et $E^{\star}_{ar}$ déterminées à 60 MHz pour le polyorthobromostyrène constitue donc une bonne vérification de l'interprétation formulée pour le polystyrène. Une justification supplémentaire est fournie par la R.M.N. du proton à 100 MHz sur ce même polyorthobromostyrène (Tableau VIII.2 et figure VIII.7). La diminution par rapport au polystyrène de l'écart entre les températures auxquelles se produisent les minimums des temps de relaxation $T_{1_{al}}$ et $T_{1_{ar}}$ confirme le ralentissement des oscillations propres du substituant. L'écho de spin conduit à des résultats identiques pour le polyorthochlorostyrène. Dans les autres polymères substitués, le mouvement de libration, bien qu'il reste discernable, est réduit par rapport à celui qui est observé dans le polystyrène.

Enfin, en ce qui concerne les protons méthyliques, il faut remarquer que, dans le polyalphaméthylstyrène, la relaxation de ce groupement s'apparente à celle des protons aliphatiques. Au contraire, dans les polymères substitués sur le cycle, elle est voisine de celle des protons aromatiques. Nous constaterons que cette différence de comportement est confirmée par les expériences de R.M.N. du Carbone 13.

II. - ETUDE DES POLYSTYRENES MONOSUBSTITUES PAR LA R.M.N. DU CARBONE 13 A 25, 15 MHz

II.1. - Etude du polyalphaméthylstyrène

Dans les tableaux VIII.3. et VIII.4. sont rassemblées les valeurs des temps de relaxation T_1 et $T^{\star}_2$ pour des solutions de polyalphaméthylstyrène, de masse croissante, dans le chloroforme deutérié à 30°C. Il aurait été souhaitable de réaliser ces mesures dans les mêmes conditions que les expériences d'écho de spin, et de distinguer par une étude en fonction de la température les processus impliqués. Néanmoins, la viscosité des solutions de ces composés dans l'hexachlorobutadiène, jointe à la multiplicité des pics des carbones aromatiques et à une imprécision supplémentaire liée à l'emploi du "lock" externe rendent ces déterminations impossibles.

$\overline{M_w}$	C_1	C_2, C_3, C_4, C_5, C_6	$-CH_2-$	$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-$	$-CH_3$
2300	1,1	0,128 0,130 0,135	∿ 0,05	0,69	0,028
3400	1,05	0,109 0,109 0,108	0,05	0,67	0,038
15000	0,83	0,096 0,093 0,094	∿ 0,05	0,49	
50000	0,67	0,095 0,092 0,091	0,05	0,58	0,028
500000	0,73	0,091 0,097 0,094	0,06	0,49	0,028
NOE($\overline{M_w}$=15000)		2,0	2,0		

Tableau VIII.3. - Temps de relaxation T_1 des atomes de Carbone 13 de poly α-méthylstyrène de différentes masses moléculaires à 25 MHz. (en secondes)

$\overline{M_w}$	C_1	C_2, C_3, C_4, C_5, C_6	$-CH_2-$	$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-$	$-CH_3$
2300	0,13	0,045 0,06	0,013	0,13	0,015
3400	0,13	0,06 0,065	0,03	0,17	0,015
500000	0,13	0,035 0,03 0,05	0,03	0,13	0,015

Tableau VIII.4. - Temps de relaxation $T_2^{\star}$ déduits des largeurs de raie de poly α-méthylstyrène de différentes masses moléculaires à 25 MHz (en secondes)

A partir d'une masse moléculaire de 15000, le temps T_1 ne dépend plus de la masse moléculaire. Ce résultat est analogue à celui observé pour le polystyrène : le temps de corrélation τ_R résulte du mouvement segmentaire, et non plus de la réorientation d'ensemble de la macromolécule. Dans les solutions de polyalphaméthylstyrène de masse 2300 et 3400, la contribution de la rotation d'ensemble n'est plus négligeable et T_1 prend des valeurs croissantes. Il semble que la masse limite à partir de laquelle seule la réorientation segmentaire est observable soit un peu plus élevée dans le polyalphaméthylstyrène que dans le polystyrène.

Les temps de relaxation des différents carbones aromatiques du polyalphaméthylstyrène sont égaux. La rotation propre des cycles benzéniques n'intervient pas dans la relaxation des atomes ortho et méta. Dans l'approximation d'une

réorientation isotrope, le temps de corrélation de ce mouvement doit être plus grand que celui qui caractérise la réorientation segmentaire. Nous avons vu au chapitre VII qu'un tel résultat est atteint lorsque : $\tau_G \geqslant 3\,\tau_R$.

De même que dans le polystyrène [83], les temps de relaxation des carbones aromatiques et du carbone méthylénique diffèrent d'un facteur 2. La relaxation magnétique de ces atomes est donc due uniquement au mécanisme dipôle-dipôle $^{13}C - {}^{1}H$. Par contre l'effet OVERHAUSER, mesuré pour le polymère de masse 15000, est de 2,0, plus petit que la valeur maximale théorique 2,988. De même, les largeurs de raie, bien qu'entachées d'une forte imprécision, conduisent toutes à des temps de relaxation T_2 inférieurs aux T_1. Ce résultat rejoint celui obtenu pour le polystyrène. Il démontre la non-validité de l'hypothèse isotrope en indiquant l'existence de plusieurs temps de corrélation.

L'ensemble de ces expériences souligne la similitude du comportement du polyalphaméthylstyrène avec celui du polystyrène. Cependant les valeurs plus faibles des temps de relaxation T_1, et leur égalité pour les différents carbones aromatiques, traduisent le ralentissement du mouvement segmentaire et de la libration des cycles benzéniques dans le dérivé alpha-méthylé. Cette conclusion est également supportée par les calculs d'énergie conformationnelle effectués sur ce composé par B. FROELICH [98] : si l'on tient compte de la variation possible de l'angle de valence du carbone méthylénique, certains changements de conformation peuvent avoir même fréquence et même énergie d'activation dans le polystyrène et dans le polyalphaméthylstyrène.

II.2. - Comparaison de la mobilité intramoléculaire des différents dérivés du polystyrène.

Le calcul, à l'aide du modèle isotrope (formule IV.41) du temps de corrélation moyen des mouvements qui déterminent l'effet OVERHAUSER conduit à une valeur de 2.10^{-9}s pour le polyalphaméthylstyrène en solution à 30°C. Si l'on se restreint aux réorientations rapides qui seules affectent le temps de relaxation T_1, ce temps de corrélation apparent est encore plus faible. Or pour des valeurs de cet ordre, T_1 est, d'après la formule (IV.39) une fonction décroissante du temps de corrélation τ_R . De même, la figure (VII.7) montre que, dans la zone de fréquence qui nous intéresse, une augmentation du temps de relaxation s'accompagne d'une diminution du temps de corrélation ρ des mouvements à trois liaisons dans le réseau diamant. T_1 peut donc permettre, dans une série de polymères homologues pour lesquels un certain nombre de distances $^{13}C - H$ sont constantes, d'établir une comparaison de la mobilité intramoléculaire : plus le temps de relaxation est grand, plus les temps de corrélation τ_R et ρ sont petits et plus le mouvement du vecteur internucléaire considéré est rapide.

Dans les tableaux VIII.5 et VIII.6 sont rassemblés les temps de relaxation T_1 des atomes de carbone des dérivés monométhylés ou monohalogénés du polystyrène en solution à 30°C dans le chloroforme deutérié. L'introduction d'un substituant en ortho du cycle benzénique provoque une diminution importante des temps de relaxation des différents atomes : les mouvements rapides de la chaîne principale et des noyaux benzéniques sont ralentis simultanément. Cet effet est plus intense pour un atome de brome que pour un atome de chlore. Dans le cas d'une substitution en méta ou en para des cycles, les temps de relaxation sont indépendants de la nature du substituant. Les temps de relaxation des carbones aromatiques sont les mêmes pour les cycles méta ou parahalogénés. Au niveau des carbones aliphatiques, (Rappelons que du fait de la stéréosensibilité seul - CH donne lieu à une information suffisamment précise), la mobilité moléculaire semble plus grande dans les dérivés métasubstitués. Ce résultat a déjà été observé par relaxation diélectrique [99, 100] . Des études par rayons X [101] ont montré qu'il ne subsiste plus, même à courte distance, de séquences ordonnées dans les solutions de polymétabromostyrène.

Enfin, de même que dans l'étude précédente par écho de spin, la relaxation du carbone méthylique se présente de façon très différente suivant que celui-ci se greffe sur la chaîne principale ou sur le cycle benzénique. Etant donné la diminution du coefficient de couplage dynamique ρ_{CH} dans les polymères, il n'est pas possible d'évaluer par les formules classiques la contribution du mécanisme de rotation de spin à la relaxation de ces atomes. Le temps de relaxation mesuré doit être considéré comme une borne inférieure du temps de relaxation $T_{1_{CH}}$ décrivant la seule part de la relaxation dipôle-dipôle. Cependant les différences observées entre les deux catégories de polymèressont suffisamment importantes pour être significatives : dans le polyalphaméthylstyrène, le temps de relaxation T_1 du carbone méthylique est approximativement égal au tiers du temps de relaxation T_1 des carbones aromatiques. La contribution au temps de relaxation de la rotation propre du groupement méthyle est donc très faible. Au contraire, les temps de relaxation T_1 des carbones méthyliques, des polyortho, méta et paraméthylstyrènes sont beaucoup plus grands que ceux des carbones aromatiques non substitués. Dans ces derniers composés, la rotation interne de ce groupement s'effectue donc librement.

	C_2, C_3, (C_4), C_5, C_6	$-CH_2-$	$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{CH}}$	$-CH_3$
Dérivés méthylés				
α-Méthyl	0,095	∿ 0,059		0,028
Méta-Méthyl	0,110	∿ 0,043	0,094	0,73
Para-Méthyl	0,102	∿ 0,046	0,078	0,60
Ortho-Méthyl	0,093 (o, m) 0,084 (p)	∿ 0,050	0,073	0,50
Dérivés chlorés				
Ortho	0,084	∿ 0,052	0,062	
Méta	0,110	∿ 0,044	0,095	
Para	0,117	∿ 0,040	0,086	
Dérivés bromés				
Ortho	0,074		0,045	
Méta	0,104	0,060	0,082	
Para	0,113	0,039	0,084	
Dérivés fluorés				
Ortho	0,120	0,043	0,085	
Méta	0,118	0,047	∿ 0,094	
Para	0,114	0,053	0,091	
Polystyrène	0,130 (o, m) 0,120 (p)	0,049	0,089	

Tableau VIII.5 - Influence de la position du substituant sur les temps de relaxation T_1 (exprimés en secondes).

	C_2, C_3, (C_4), C_5, C_6	- CH
Substituants en		
Ortho :		
- Br	0,074	0,045
- Cl	0,084	0,062
- F	0,120	0,085
- Me	0,093 (o, m) 0,084 (p)	0,073
Méta		
- Me	0,110	0,094
- Br	0,104	0,082
- Cl	0,110	0,095
- F	0,118	0,094
Para		
- Me	0,102	0,078
- Br	0,113	0,084
- Cl	0,117	0,086
- F	0,114	0,091
Polystyrène	0,130 (o, m) 0,120 (p)	0,089

Tableau VIII.6 – Influence de la nature du substituant sur les temps de relaxation T_1.(exprimés en secondes).

III. - DISCUSSION : COMPARAISON DES EXPERIENCES D'ECHO DE SPIN ET DE R.M.N. DU CARBONE 13.

L'utilisation simultanée des deux techniques de relaxation : écho de spin et R.M.N. du Carbone 13 nous a permis de préciser la mobilité intramoléculaire des différents dérivés du polystyrène par rapport à celle du polymère non substitué.

Le polyalphaméthylstyrène présente un comportement dynamique très voisin de celui du polystyrène. Néanmoins les principaux mouvements impliqués : réorientation segmentaire et libration des cycles latéraux sont légèrement ralentis. Les groupements méthyle ne semblent pas être en libre rotation.

Le mouvement segmentaire du polymétaméthylstyrène est identique à celui du polystyrène. La rotation des groupes méthyle est libre. Par contre les oscillations des noyaux phényle sont plus lentes.

Les polypara et orthométhylstyrènes offrent également une libre rotation des méthyles. Leur mobilité diminue lorsque le substituant passe de la position para à la position ortho.

Enfin, dans les polyorthobromo et orthochlorostyrènes, la libration des cycles est entièrement masquée par la réorientation segmentaire, elle-même fortement freinée.

Au sujet de cette série de polymères, il est intéressant de confronter les comportements observés aux résultats obtenus à l'aide de l'Analyse Conformationnelle.

Dans le cas de la chaîne principale, il est possible d'envisager, pour les séquences isotactiques des polystyrènes substitués, une approche analogue à celle qui a été décrite dans le chapitre précédent. Les résultats relatifs aux molécules modèles méso de type 1, 2 et 4 sont rappelés dans le tableau (VIII.7). On remarque tout d'abord que, par suite du dédoublement de la conformation tt en tt et $tt^{\star}$ dans les composés 1 et 4, il doit exister des oscillations entre ces deux positions car la barrière d'énergie qui les sépare est faible. En ce qui concerne les autres changements de conformation, ils peuvent être réalisés à partir des deux séquences structurales retenues pour le polystyrène. Les différences d'énergie entre l'état initial et l'état final sont reportées dans le tableau (VIII.8). A l'exception des molécules de type 4 dans lesquelles tout mouvement à 3 liaisons est impossible, les conclusions acquises pour le polystyrène sont transposables au cas de ses dérivés.

Type	Méso	o-bromé			o-chloré			o-Méthylé		
		E_i	ΔE_{ij}	ΔE_{ij}	E_i	ΔE_{ij}	ΔE_{ij}	E_i	ΔE_{ij}	ΔE_{ij}
		kcal/mole			kcal/mole			kcal/mole		
1	tt → tt (g-t ↙)	30,0	0,4	2,1	33,5	0,3	2,1	36,6	0,3	1,7
	g-t → tt	30,9	1,2		34,0	1,6		36,4	1,9	
2	tt → tg+ (g-t ↙)	34,9	-	4,1	38,2	1,3	4,6	45,7	0,3	5,3
	g-t → tt	37,8	1,2		41,3	1,5		47,9	2,8	
	tg+ → tt	-	-		39,4	0,1		45,8	0,6	
4	tt → tt	41,5	1,5		45,1	2,5		56,5	2,2	

Tableau VIII.7. - Conformations stables et énergies d'activation (ΔE_{ij}) des molécules modèles méso des polystyrènes orthosubstitués.

Séquence	Type	Différence d'énergie entre états initial et final		
		o-bromé	o-chloré	o-méthylé
tt g-t tt g-t tt	1	2,4 Kcal/mole	1,5	0,2
↑↓	2	8,7	9,3	6,6
g-t g-t g-t g-t g-t	4	-	-	-
tg+ tg+ tg+ tt	1	0	0	0
↑↓	2	-	0	0
tt tg+ tg+ tg+	4	-	-	-

Tableau VIII.8. - Séquences isotactiques des polystyrènes orthosubstitués.

Enfin, l'Analyse Conformationnelle a montré que les possibilités de rotation propre des noyaux benzéniques dépendent essentiellement des positions relatives du substituant et de l'hydrogène en alpha. Lorsque ceux-ci sont voisins, le comportement des composés orthosubstitués est proche de celui du diphényl-2,4 pentane. Dans le cas contraire, les oscillations sont très réduites, voire impossibles. Nous avons effectivement observé par R.M.N. un ralentissement global du mouvement de libration des cycles latéraux.

Conclusion

A l'aide d'expériences de Relaxation Magnétique Nucléaire par écho de spin et R.M.N. du Carbone 13, nous avons pu comparer la mobilité des différents polystyrènes substitués, à la fois au niveau des modes de la chaîne principale et des oscillations internes des cycles latéraux.

C O N C L U S I O N

Afin de préciser les mouvements intramoléculaires susceptibles de se produire dans les polymères en solution, nous avons utilisé parallèlement les techniques de l'Analyse Conformationnelle et de la Relaxation Magnétique Nucléaire du proton et du Carbone 13.

Le calcul des énergies conformationnelles des dimères de polyoxyphénylènes mono et disubstitués par des groupements méthyle et phényle montre que les polymères correspondants doivent présenter un comportement analogue à celui d'une chaîne à rotation interne libre. Les conformations d'équilibre de ces molécules se répartissent suivant deux séries selon la nature des groupements participant aux interactions de plus grande énergie. L'examen quantitatif de la mobilité intramoléculaire met en évidence une anisotropie de mouvement différente suivant le polymère considéré.

La même étude réalisée sur des modèles de polystyrènes orthosubstitués révèle que l'introduction d'un atome de chlore ou de brome, ou d'un groupement méthyle, en ortho des cycles benzéniques du diphényl-2,4 pentane ne provoque qu'une faible déformation de la molécule. L'énergie des conformations les plus stables, ainsi que les possibilités de mouvement à partir de ces états d'équilibre dépendent essentiellement des positions relatives du substituant et de l'hydrogène en alpha. Lorsque ceux-ci sont voisins, le comportement de ces composés ressemble à celui du diphényl-2,4 pentane. Dans le cas contraire, l'énergie des conformations augmente du brome, au chlore et au méthyle : la mobilité intramoléculaire est modifiée. En particulier, les oscillations propres des noyaux benzéniques autour de la liaison $C_{alpha} - C_{aromatique}$ sont très réduites, voire même impossibles.

Le rapprochement des résultats précédents avec les informations obtenues par Résonance Magnétique Nucléaire du proton et du Carbone 13 montre que, pour le polyoxyphénylène diméthylé, la relaxation magnétique nucléaire ne peut provenir que de mouvements de la macromolécule autour de ses positions d'équilibre, et non de changements conformationnels. Dans le cas du polyoxyphénylène diphénylé, la rotation interne du cycle latéral a également été mise en évidence et son amplitude évaluée à $\pm$ 15°.

Les mesures des temps de relaxation du polystyrène vérifient l'existence en solution d'une réorientation segmentaire pour les macromolécules de forte masse. Pour interpréter les résultats obtenus à des fréquences d'observation différentes, l'hypothèse d'une rotation isotrope s'est révélée insuffisante. Il faut envisager au moins trois types de mouvements élémentaires : le premier est la rotation interne des cycles benzéniques autour de la liaison C_{alpha}-$C_{aromatique}$. On peut rendre compte des deux autres à l'aide du modèle de sauts à trois liaisons dans le réseau diamant.

La Relaxation Magnétique Nucléaire des dérivés monosubstitués (ortho, méta, para-fluor, chlore, brome, méthyl -et alphaméthyl) du polystyrène confirme les conclusions précédentes et permet de classer ces macromolécules en fonction de leur mobilité intramoléculaire. Le polyalphaméthylstyrène ne se distingue du polystyrène que par un léger ralentissement de la réorientation segmentaire et de la libration des cycles latéraux. Ce dernier mouvement n'est plus observé dans les polymères orthosubstitués par des groupements stériquement encombrants.

De l'ensemble de notre travail, il ressort que la Relaxation Magnétique Nucléaire est une technique bien adaptée à l'étude de la mobilité des chaînes macromoléculaires. Confrontée aux résultats des calculs d'énergie conformationnelle et aux différents modèles de mouvement, elle permet une analyse détaillée de la dynamique intramoléculaire. Enfin, l'éventail des grandeurs mesurables (temps de relaxation T_1 et T_2, effet OVERHAUSER) et des fréquences d'observation autorise l'exploration d'une large gamme de temps de corrélation.

★ ★ ★ ★ ★ ★ ★

BIBLIOGRAPHIE

1/ - W.L. BRAGG, Phil. Mag. 40, 169 (1920)

2/ - E.A. MASON, M.M. KREEVOY, J. Am. Chem. Soc. 77, 5808 (1955)

3/ - A.M. LIQUORI, Q. Rev. Biophys. 2, 65 (1969)

4/ - J.L. DECOEN, G. ELEFANTE, A.M. LIQUORI, A. DAMIANI, Nature, Lond. 216, 910 (1967)

5/ - B. VALEUR, Thèse de 3ème cycle. Paris (1970)

6/ - S. GORIN, L. MONNERIE, J. Chim. Phys. 67, 869 (1970)

7/ - S. GORIN, J. Chim. Phys. 67, 878 (1970)

8/ - G. DEL RE, B. PULLMAN, T. YONEZAWA, Biochim. Biophys. Acta 75, 153 (1963)

9/ - A.J. HOPFINGER, A.G. WALTON, J. Macromol. Sci. Phys. B 3 (1), 171 (1969)

10/ - S. KRIMM, C.M. VENKATACHALAM, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S. 68, 2468 (1971)

11/ - K.D. GIBSON, H.A. SCHERAGA, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S. 58, 420 (1967)

12/ - J.B. HENDRICKSON, J. Amer. Chem. Soc. 4537 (1961)

13/ - G. ALLEGRA, E. BENEDETTI, C. PEDONE, Macromolecules 3, 727 (1970)

14/ - P.J. AKERS, G. ALLEN, M.J. BETHELL, Polymer 9, 575 (1968)

15/ - A.R. SHULTZ, J. Polym. Sci. A 2, 883 (1970)

16/ - A.E. TONELLI, Macromolecules 5(5), 558 (1972)

17/ - N.L. ALLINGER, J.J. MAUL, M.J. HICKEY, J. Org. Chem. 36, 2747 (1971)

18/ - H. FOREST, B.P. DAILEY, J. Chem. Phys. 45, 1736 (1966)

19/ - K. HIGASI, C.P. SMYTH, J. Am. Chem. Soc. 82, 4759 (1960)

20/ - I. FISCHER-HJALMARS, Tetrahedron 19, 1805 (1963)

21/ - H.A. SCHERAGA, Adv. Phys. Org. 6, 103 (1968)

22/ - J.A. POPLE, M. GORDON, J. Am. Chem. Soc. 89, 4253 (1967)

23/ - L.E. SUTTON, Determination of Organic Structure by Physical Methods p.402, Academic Press, New-York (1955).

24/ - J. BOON, E.P. MAGRE, Makromol. Chem. 136, 267 (1970)

25/ - J. BOON, E.P. MAGRE, Makromol. Chem. 126, 130 (1969)

26/ - V. GALASSO, G. DEALTI, A. BIGOTTO, Tetrahedron, 27, 6151 (1971)

27/ - E.A. GRIFFITH, W.D. CHANDLER, B.E. ROBERTSON, Can. J. Chem. 50, 2963, 2972 (1972)

28/ - W.D. CHANDLER, W. MAC F. SMITH, R.Y. MOIR, Can. J. Chem. 42, 2549 (1964)

29/ - P.A. LEHMANN, C.E. JORGENSEN, Tetrahedron 21, 363 (1965)

30/ - P.A. LEHMANN, Org. Magn. Res. 2, 467 (1970)

31/ - J.J. BERGMANN, W.D. CHANDLER, R.Y. MOIR, Can. J. Chem. 49, 225 (1971) 50, 353 (1972)

32/ - G. MONTAUDO, P. FINOCCHIARO, E. TRIVELLONE, F. BOTTINO, P. MARAVIGNA, Tetrahedron 22, 2125 (1971)

33/ - G. MONTAUDO, F. BOTTINO, E. TRIVELLONE, J. Org. Chem. 37, 504 (1972)

34/ - G.W. BUCHANAN, G. MONTAUDO, P. FINOCCHIARO, Can. J. Chem., 52, 767 (1974)

35/ - H. BENJAMINS, W.D. CHANDLER, Can. J. Chem., 52, 597 (1974)

36/ - W.J. VAN DEN HOEK, J.F.T. de WINTER, J. SCHMIDT, J. Magn. Resonance 6, 15 (1972)

37/ - A.E. TONELLI, Macromolecules 6, 503 (1973)

38/ - G. MONTAUDO, P. FINOCCHIARO, S. CACCAMES, J. Org. Chem. 38, 170 (1973)

39/ - W. WRASIDLO, J. Polym. Sci. A 2, 1719 (1972)

40/ - N. KUWAHARA, K. OGINO, A. KASAI, S. UENO, M. KANEKO, J. Polym. Sci., A, 3, 985 (1965)

41/ - M. KURATA, W.H. STOCKMAYER, Fortschr. Hochpolymer Forsch 3, 196 (1963)

42/ - E.B. WILSON, Adv. Chem. Phys. 2, 367 (1959)

43/ - H.D. RUDOLPH, H. DREIZLER, A. JAESCHE, P. WENDLING, Z. Naturforsch. A 22, 940 (1967)

44/ - R.L. Mc CULLOUGH, P.E. Mc MAHON, Trans. Farad. Soc. 60, 2089 (1964)

45/ - J.A. POPLE, M. GORDON, J. Amer. Chem. Soc. 89, 4253 (1967)

46/ - G.E. HERBERICH, Z. Naturforsch A 22, 761 (1967)

47/ - L. PAULING, "The Nature of the Chemical bond", N.Y. 1940.

48/ - F. BLOCH Physical Review 70, 460 (1946)

49/ - A. ABRAGAM, "Les principes du Magnétisme Nucléaire" P.U.F. (1961).

50/ - D. DODDRELL, V. GLUSHKO, A. ALLERHAND, J. Chem. Phys. 56, 3683 (1972)

51/ - N. BLOEMBERGEN, E.M. PURCELL, R.V. POUND, Phys. Rev. 73, 679 (1948)

52/ - R. KUBO, K. TOMITA, J. Phys. Soc. Jap. 9, 888 (1954)

53/ - D.E. WOESSNER, J. Chem. Phys. 36, 1 (1962)

54/ - B. VALEUR, J.P. JARRY, F. GENY, L. MONNERIE, J. Polymer Sci, Polymer Physics Ed. 13, 667 (1975)

55/ - I.M. ARMITAGE, H. HUBER, D. LIVE, H. PEARSON, J.D. ROBERTS, J. Magn. Resonance, sous presse.

56/ - R. FREEMAN, H.D.W. HILL, J. Chem. Phys. 54, 8, 3367 (1971)

57/ - A. ODAJIMA, J. Phys. Soc., Japan, 14, 777 (1959)

58/ - R. ULLMAN, J. Chem. Phys. 43, 3161 (1965)
44, 1558 (1966)

59/ - A. MIYAKE, J. Polym. Sci. 28, 476 (1968)

60/ - T.N. KHAZANOVITCH, Vysokomol. Soedin 5, 112 (1963)

61/ - G. HERMANN, Thèse d'Etat, Strasbourg (1973)

62/ - G. WEILL, G. HERMANN, J. Phys. 32, supplément au n°10, C 5a, 269 (1971)

63/ - K.J.LIU, R. ULLMAN, J. Chem. Phys. 48, 1158 (1968)

64/ - K.J. LIU, J.E. ANDERSON, Macromolecules 3, 163 (1970)

65/ - G. HERMANN, G. WEILL, Macromolecules 8, 171 (1975)

66/ - K.J. LIU, R. ULLMAN, Macromolecules 2, 525 (1969)

67/ - J.A. BARRIE, M.J. FREDRICKSON, R. SHEPPARD, Polymer 13, 431 (1972)

68/ - J.E. ANDERSON, K.J. LIU, R. ULLMAN, Discuss. Faraday Soc. 49, 257 (1970)

69/ - O.A. MOCHALOVA, I. Ya SLONIM, V.E. DREVAL', T.K. YUSUPOV, Z.P. VZADSKAYA, A.A. TAGER, Vysokomol. Soedin A, 14, 1294 (1972)

70/ - A.W. NOLLE, Phys. Rev. 98, 1560 (1955)

71/ - W.P. SLICHTER, D.D. DAVIS, Macromolecules 1, 1, 47 (1968)

72/ - A.W. NOLLE, Bull. Amer. Phys. Soc. 1, 109 (1956)

73/ - F.A. BOVEY, J. Polym. Sci. 38, 73 (1959)

74/ - D.W. Mc CALL, F.A. BOVEY, J. Polym. Sci. 45, 530 (1960)

75/ - T.M. CONNOR, NMR Basic principles and progress vol IV P. DIEHL, E. FLUCK, R. KOSFELD, ed. SPRINGER (1971)

76/ - G. WEILL, R. REED, C.R. Acad. Sci. 263 C, 21 (1966)

77/ - J.R. LYERLA Jr., H.M. Mc. INTYRE, D.A. TORCHIA, Macromolecules 7, 11 (1974)

78/ - G.C. LEVY, J. Amer. Chem. Soc. 95, 6117 (1973)

79/ - A. ALLERHAND, R.K. HAILSTONE, J. Chem. Phys. 56, 3718 (1972)

80/ - C. CHACHATY, A. FORCHIONI, J.C. RONFARD-HARET, Die Makromolek. Chem. 173, 213 (1973)

81/ - Y. INOUE, A. NISHIOKA, R. CHÛJÔ, Die Makromolek. Chem. 168, 163 (1973)

82/ - Y. INOUE, A. NISHIOKA, R. CHÛJÔ, J. Polym. Sci., Polymer Physics 11, 2237 (1973)

83/ - J.SCHAEFER, D.F.S. NATUSCH Macromolecules 5, 416 (1972)

84/ - J. SCHAEFER, Macromolecules 6, 882 (1973)

85/ - A.A. JONES, K. MATSUO, K.F. KUHLMANN, F. GENY, W.H. STOCKMAYER, Polymer preprints 16, 1, 578 (1975)

86/ - W.H. STOCKMAYER, IUPAC International Symposium on Macromolecules, HELSINKI, juillet 1972.

87/ - A.S. HAY, Adv. Polymer Sci. 4, 496 (1967)

88/ - W. WRASIDLO, Macromolecules 4, 642 (1971)

89/ - D.M. WHITE, Amer. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., Polymer Preprints, 13, 373 (1972)

90/ - J. SCHAEFER, Communication personnelle.

91/ - T. ALTARES Jr., P.P. WYMAN, V.R. ALLEN, J. Polymer. Sci. A 2, 4533 (1964)

92/ - J. CHARVOLIN, P. RIGNY, J. Chem. Phys. 58, 9, 3999 (1973)

93/ - Y. MARTIN-BORRET, J.P. COHEN-ADDAD, J.P. MESSA, J. Chem. Phys. 58, 1700 (1973)

94/ - A.T. BULLOCK, G.G. CAMERON, P.M. SMITH, J. Phys. Chem. 77, 1635 (1973)

95/ - F. HEATLEY, A. BEGUM, Polymer, 17, 399 (1976)

96/ - G. FOURCHE, B. LEMAIRE, Polymer J. 4, 465 (1973)
4, 476 (1973)

97/ - P. BOURNE, Thèse de 3ème cycle, Paris (1973)

98/ - B. FROELICH, L. MONNERIE à paraître

99/ - A.M. NORTH, P.J. PHILLIPS, Trans. Faraday Soc. 64, 3235 (1968)

100/ - P.J. PHILLIPS, Ph. D. Thesis, University of Liverpool (1968)

101/ - H. DURCHSCHLAG, G. PUCHWEIN, O. KRATKY, J.W. BREITENBACH, O.F. OLAG, J. Polymer Sci. C, 31, 311 (1970)